

PREPARATION OF (METH)ACRYLATE-BASED POLYMER HAVING HYDROXYL GROUP AT TERMINAL

Patent number: JP11080249
Publication date: 1999-03-26
Inventor: KUSAKABE MASATO; KITANO KENICHI; NAKAGAWA YOSHIKI
Applicant: KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- **International:** C08F8/00; C08F4/00; C08F4/06; C08F20/12;
C08G18/62; C08G18/83; C08L83/05
- **european:**
Application number: JP19970325857 19971127
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP11080249

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing a (meth)acrylate-based polymer having hydroxyl groups at terminals in high proportions, a curable composition using the polymer, a method of preparing a polymer derived from the polymer having alkenyl or cross-linkable silyl groups at terminals and a curable composition containing the same as a main component.

SOLUTION: A halogen atom in a (meth)acrylate-based polymer having a terminal structure represented by the formula -CH₂-C(R<1>)(CO₂R<2>)(X) (wherein R<1> is H or a methyl group; R<2> is 1-20C alkyl, 6-20C aryl or 7-20C aryl; and X is Cl, Br or I), which is obtained by polymerizing a (meth)acrylate-based monomer using organic halides or halogenated sulfonyl compounds as an initiator and metal complexes having VIII, IX, X, XI-group metals of the periodic table as a central metal as a catalyst is converted to a hydroxyl group-containing substituent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80249

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.
C 08 F 8/00
4/00
4/06
20/12
C 08 G 18/62

識別記号

F I
C 08 F 8/00
4/00
4/06
20/12
C 08 G 18/62

審査請求 未請求 請求項の数21 O.L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-325857
(22)出願日 平成9年(1997)11月27日
(31)優先権主張番号 特願平8-317195
(32)優先日 平8(1996)11月28日
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平9-184684
(32)優先日 平9(1997)7月10日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72)発明者 日下部 正人
神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化
学工業総合 研究所神戸研究所内
(72)発明者 北野健一
神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化
学工業総合 研究所神戸研究所内
(72)発明者 中川佳樹
神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化
学工業総合 研究所神戸研究所内

(54)【発明の名称】 末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の

製造方法

(57)【要約】

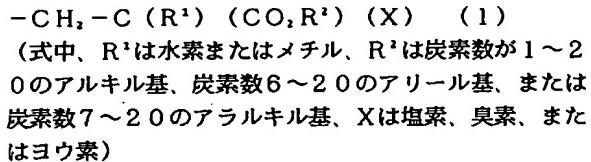
【課題】末端に水酸基を高い比率で有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法、それら重合体を用いた硬化性組成物、ならびに、前記重合体から誘導される、末端にアルケニル基、あるいは架橋性シリル基を有する重合体の製造方法、および、それらを主成分とする硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを、水酸基含有置換基に変換することにより、該重合体を得る。

$-CH_2-C(R^1)(CO_2R^2)(X) \quad (1)$
(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数が1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアリール基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

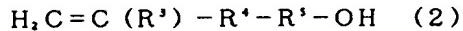
【特許請求の範囲】

【請求項1】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを水酸基含有置換基に変換することを特徴とする、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。



【請求項2】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と水酸基を併せ有する化合物と反応させることを特徴とする、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】重合性のアルケニル基と水酸基を併せ有する化合物が一般式2で示される化合物である請求項2記載の製造方法。

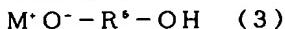


(式中、 R^3 は水素またはメチル基、 R^4 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基、 R^5 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)

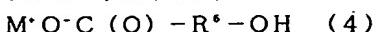
【請求項4】一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体に金属単体あるいは有機金属化合物を作成させてエノレートアニオンを調製した後、アルデヒド類またはケトン類を作成させることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】金属単体が亜鉛であることを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体に一般式3で示す水酸基含有オキシアニオン、あるいは式4で示す水酸基含有カルボキシレートアニオンを作成させることを特徴とする請求項1記載の製造方法。



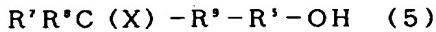
(式中、 R^6 は炭素数1~20の2価のアルキル基、炭素数6~20の2価のアリール基、または炭素数7~20の2価のアラルキル基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン)



(式中、 R^6 、 M^+ は上記に同じ)

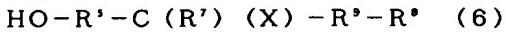
【請求項7】開始剤である有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が水酸基を有するハロゲン化物であることを特徴とする請求項1~6記載の製造方法。

【請求項8】水酸基を有するハロゲン化物が、一般式5または6で示される化合物である請求項7記載の製造方法。



(式中、 R^3 は上記に同じ、 R' 、 R'' は水素、または、

10 炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または、他端において相互に連結したもの、 R^4 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^5 、 R' 、 R^6 、 R^7 、 X は上記に同じ)

【請求項9】請求項7または8記載の方法により、一方の末端に水酸基、他方の末端が一般式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに一般式1のハロゲンを置換することのできる、同一、または異なる官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングすることを特徴とする、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項10】一般式1のハロゲン末端のカップリング反応を、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物からなる群より選ばれる化合物を用いて行うことを特徴とする請求項9記載の製造方法。

【請求項11】請求項1~10記載のいずれかの方法により得られる、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体。

【請求項12】下記の2成分：(A)末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体、(B)水酸基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項13】(A)成分の末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体が請求項1~10のいずれかの方法で得られる末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体である請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項14】(B)成分の、水酸基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物が、多価イソシアネート化合物である請求項12または13記載の硬化性組成物。

【請求項15】末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の分子量が500~50000の範囲にある請求項12~14記載の硬化性組成物。

【請求項16】請求項1~10のいずれかの方法で得られる(メタ)アクリル系重合体の末端水酸基を、アルケ

ニル基含有置換基に変換することを特徴とする、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項17】下記の2成分:(C)請求項16の方法で得られる末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(D)ヒドロシリル基含有化合物、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項18】請求項16記載の方法で得られる(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項19】請求項1~10のいずれかの方法により得られる、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基および水酸基と反応する官能基を併せ有する化合物を反応させることを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項20】水酸基と反応する官能基がイソシアネート基である請求項19記載の製造方法。

【請求項21】請求項18~20のいずれかの方法により得られる、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法、該重合体を用いた硬化性組成物、ならびに、前記重合体から誘導される、末端にアルケニル基、あるいは架橋性シリル基を有する重合体の製造方法、および、それらを主成分とする硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に水酸基を有する重合体は、水酸基と反応する官能基を有する化合物、例えばイソシアネート系化合物等を硬化剤として用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。このような、水酸基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上に例示した、イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で末端に水酸基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合

体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、水酸基を側鎖に有するものは耐候性の塗料等に利用されている。

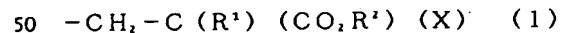
【0004】水酸基を分子鎖末端に有する(メタ)アクリル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に水酸基を有するものに比べて弾性等の硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によってその製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。特開平5-262808には、連鎖移動剤としてヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて両末端に水酸基を有する

(メタ)アクリル系重合体を合成する方法が開示されているが、この方法で両末端に確実にアルケニル基を導入するためには、連鎖移動剤を開始剤に対して大量に用いなければならず、製造工程上問題である。また、特公平1-19402には、過酸化水素を開始剤とする両末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造法が開示されているが、この方法において両末端に確実に水酸基を導入することは困難であり、実際には、水酸基を有するビニル系モノマー(例えば、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)を共重合させる方法が採られている。さらに特開平4-132706には、四塩化炭素等のテロゲンを用いる(メタ)アクリル系モノマーの重合により、末端にハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体を得、末端のハロゲンをジオール化合物、水酸基含有カルボン酸、水酸基含有アミン等の求核剤を反応させて置換することを特徴とする、末端に水酸基を有するビニル系ポリマーの製造法が開示されている。この方法においても、テロゲンの連鎖移動が十分ではないので両末端に官能基を高い比率で導入することは困難である。

【0005】従って本発明においては、末端に水酸基を、従来の方法に比較して高い比率で有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法ならびにそれらを主成分とする硬化性組成物を提供することを課題とする。また、末端の水酸基の反応性を利用して、さらに他の官能基(アルケニル基、架橋性シリル基)を導入し、それらを用いた硬化性組成物を提供することも本発明の課題である。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題のうち、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを水酸基含有置換基に変換することにより製造することができる。



(式中、R¹は水素またはメチル、R²は炭素数が1～2のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

このような製造法の具体例としては、例えば、有機ハロゲン化物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することによって一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と水酸基を併せ有する化合物を反応させる方法、あるいは、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体に金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製した後、アルデヒド類またはケトン類を反応させる方法、水酸基を有するオキシアニオンや水酸基を有するカルボキシレートアニオンを反応させる方法等が挙げられる。

【0007】また、該重合体は、水酸基を有するハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することによって、一方の末端に水酸基、他方の末端が一般式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらにハロゲンを水酸基含有置換基に変換することによっても製造することができる。さらに、上記水酸基を有するハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として、一方の末端に水酸基、他方の末端に一般式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに一般式1のハロゲンを置換することができる、同一または異なった官能基を2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングすることによっても、該重合体を製造することができる。

【0008】本発明の硬化性組成物は、下記の2成分：(A)末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体、(B)水酸基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を必須成分とするものである。本発明における、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の末端水酸基を、アルケニル基含有置換基に変換することによって製造することができる。このような方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物は、下記の2成分：(C)末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(D)ヒドロシリル基含有化合物、を必須成分とするものである。

【0009】さらに本発明における、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させること

により、また、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基と、水酸基と反応する官能基を併せ有する化合物を反応させることにより製造することができる。このような方法により得られる、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分として、硬化性組成物を得ることができる。

【0010】また、本発明で得られる末端に各種官能基を有する(メタ)アクリル系重合体は、分子量分布が狭いという特徴も有する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造の際に、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより製造される一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを、水酸基含有置換基に変換することを特徴とする。



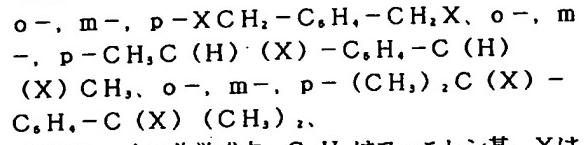
(式中、R¹は水素またはメチル、R²は炭素数が1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

末端にハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体の製造法としては例えば、ハロゲン化物を連鎖移動剤(テローゲン)として用いる重合において、四塩化炭素や四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等を用いる方法が利用されてきた。しかしこの方法では両末端に確実にハロゲンを導入することは困難である。

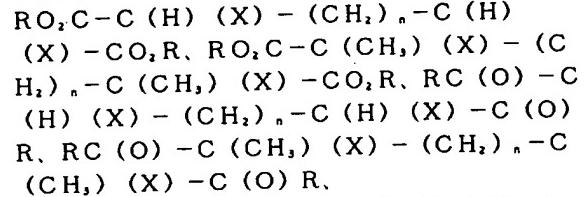
【0012】この方法に対し、最近精力的に研究されているリビングラジカル重合を用いると、末端にハロゲンが高い比率で導入される(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules, 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866。あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。これらの方針はラジカル重合でありながら重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い(Mw/Mn=1.1～1.5)重合体が得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0013】このリビングラジカル重合では、開始剤として有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、α位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が用いられる。この重合法を用いて架橋性の(メタ)アクリル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル

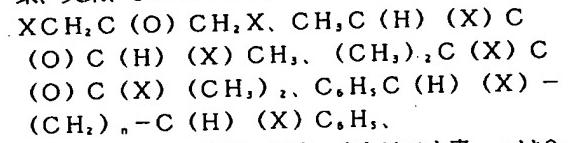
化合物が開始剤として用いられる。それらの具体例としては、



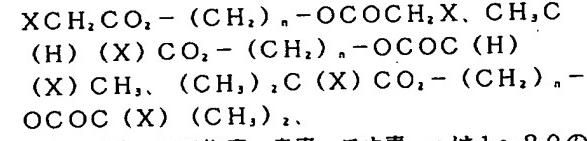
(ただし、上の化学式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



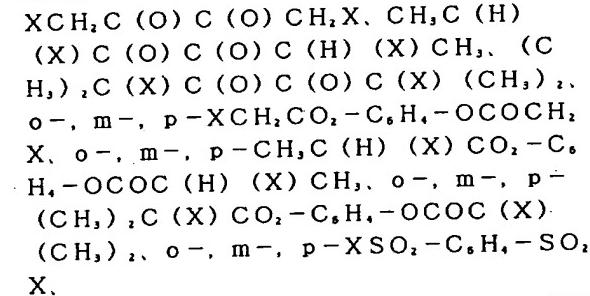
(式中、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 n は0~20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



(上の式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)



(上の式中、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は1~20の整数)



(上の式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0014】触媒としては、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体が用いられる。金属種としては特に、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄、2価のニッケルが好適である。具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントロリン、およびその誘導体等の配位子を添加することが有効である。また、2価の

塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_3(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加することが有効である。さらに二価の鉄のピストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_3(PPh_3)_3$)、二価のニッケルのピストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_3(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。

【0015】本発明の重合において用いられる(メタ)アクリル系のモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tetra-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ベンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシブロピル等を挙げることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。また、必要に応じてスチレンやα-メチルスチレン、アクリロニトリル等の他のビニル系モノマーを共重合させることも可能である。

【0016】本発明の重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。また、重合は室温~200°Cの範囲で行うことができ、好ましくは50~150°Cである。末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体は、上記の重合によって得られる、末端にハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンの変換反応をおこなうことによって得ることができる。

【0017】そのような方法として、まず、上記の重合により、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法が挙げられる。上記の重合では、重合末端は重合活性を保持しており、新たにビニル系モノマーを添加すれば、再び重合が進行する。従って、重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つビニル系モノマーを添加すれば、重合活性なアルケニル基部分にラジカル付加反応が起り、水酸基はそのまま残るため、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。このようないくつかのモノマーは、第1の重合が終了して重

合体を単離してから、触媒とともに添加して新たに反応させてもよいし、重合の途中で (in-situ) 添加して反応させてもよい。後者の場合、第1の重合のモノマー転化率は高いほどよく、好ましくは80%以上である。80%以下であると、水酸基が分子末端ではなく、側鎖に分布し、硬化物の機械特性を損なうことになる。

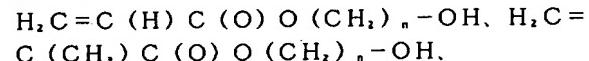
【0018】この際、このような重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物は、重合末端の数（リビング重合であるので、開始剤の開始点の数にほぼ等しい）と等しい量を添加すれば、原理的にすべての末端に一つずつの水酸基が導入されることになるが、全末端に水酸基を確実に導入するためには、過剰量、具体的には、末端の数に対し、1~5倍用いるのがよい。5倍より多く用いると重合体の末端に高密度で水酸基が導入されることになり、期待通りの硬化物物性が得られない場合が多い。

【0019】重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物としては特に制限はないが、例えば、一般式2

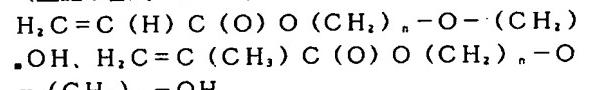


（式中、R'は水素またはメチル基、R°は-C(O)O-（エステル基）、またはo-, m-, p-フェニレン基、R°は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい）で示される化合物が挙げられる。R'がエステル基のものは（メタ）アクリレート系化合物、R°がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。一般式2におけるR'としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、o-, m-, p-フェニレン基等のフェニレン基、ベンジル基等のアラルキル基、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-や-OCH₂CH₂-等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

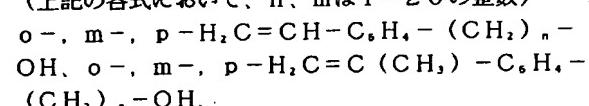
【0020】これらの中でも、入手が容易であるという点から、



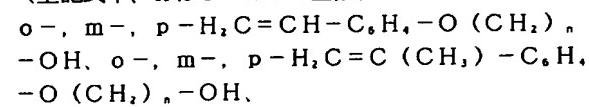
（上記の各式において、nは1~20の整数）



（上記の各式において、n、mは1~20の整数）



（上記式中、nは0~20の整数）



（上記式中、nは1~20の整数）が好ましい。

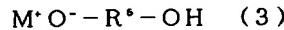
【0021】末端ハロゲンを水酸基含有置換基に変換する方法としては、ハロゲンを末端に有する（メタ）アクリ

リル系重合体に対し、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後に、アルデヒド類またはケトン類を反応させる方法を用いることも可能である。金属単体としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛等が挙げられる。これらのうち、生成したエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり、転移するような副反応が起りにくくという点から亜鉛が特に好ましい。有機金属化合物の具体例としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、Grignard反応剤等の有機マグネシウム、有機アルミニウム、有機亜鉛等が挙げられる。ハロゲンを効率的にメタル化させるには、有機リチウム、有機マグネシウムを用いるのが好ましい。

【0022】アルデヒド類、ケトン類としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等である。

【0023】亜鉛とアルデヒド類またはケトン類を用いる水酸基含有置換基の導入法はいわゆるReformatsky反応であり、特に好ましい実施の形態である。この反応においては種々の溶媒を用いることができるが、非プロトン性の溶媒が好ましく、それらの中でもテトラヒドロフランやジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が特に好ましい。反応は室温~100°Cの範囲で行うことができる。

【0024】末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体の別の製造法としては、一般式1で示す末端構造を有する（メタ）アクリル系重合体を、一般式3で示す水酸基含有オキシアニオンと反応させる方法が挙げられる。



（式中、R°は炭素数1~20の2価のアルキル基、炭素数6~20の2価のアリール基、炭素数7~20の2価のアラルキル基で、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、M+はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン）

M+はオキシアニオンの対イオンであり、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルビペリジニウムイオン等の4級アンモニウムイオンが例示される。

【0025】一般式3のオキシアニオンは、その前駆体であるジオール化合物に、適当な塩基を作用させることにより得ることができる。そのような前駆体としては以

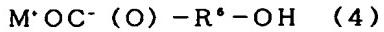
11

下のような化合物： $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (nは2～20の整数)、 $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-\text{O}\text{H}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-\text{O}\text{H}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}\text{H})\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (nは1～20の整数)、 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (nは1～10の整数)、 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O})_n-\text{H}$ (nは1～6の整数)、 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\text{H}$ 、 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (nは1～14の整数)、 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}-(\text{C}\text{H}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (n、mは1～13の整数で $n+m \leq 14$)、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、2, 5-ジメチルレゾルシノール、メチルハイドロキノン、2, 3-ジメチルハイドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、等が挙げられる。これらのうち、オキシアニオンの反応性がマイルドで一般式1の末端ハロゲンを選択的に置換し、かつ入手容易であるという点から、 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\text{H}$ 、 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (nは1～14の整数)が好ましい。これらジオール化合物は、式1の末端に対してモル比で1当量用いればよいが、好ましくは1～5当量である。

【0026】上記の化合物からプロトンを引き抜き式3のカルバニオンとするためには各種の塩基が使用される。これらの塩基としては：ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等が例示される。前駆体であるジオールに対する塩基の使用量は、通常0.5～3.0当量であるが、好ましくは0.8～1.5当量である。上記前駆物質と塩基の反応により式3のカルバニオンを調製する際に用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等が用いられる。

12

【0027】式1の末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体に対し、一般式4で示される水酸基含有カルボキシレートアニオンを作用させることによっても、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。



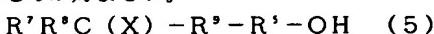
(式中、 R° 、 M' は上記に同じ)

式4のカルボキシレートアニオンは、その前駆体である水酸基含有カルボン酸に適当な塩基を作用させることにより調整することができる。そのような前駆体としては以下に示す化合物： $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (nは1～20の整数)、 $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2, \text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2, \text{O}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\text{H}, \text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}_2\text{C}-(\text{C}\text{H}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\text{H}, \text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}_2\text{C}-(\text{C}\text{H}_2)_n-\text{O}\text{H}$ (nは1～14の整数)、 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{HO}_2\text{C}-(\text{C}\text{H}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{C}\text{H}_2)_n-\text{O}\text{H}$ (n、mは1～13の整数で、 $n+m \leq 14$)が例示される。

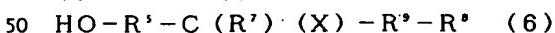
【0028】上記の化合物からプロトンを引き抜き式4のカルボキシレートアニオンとするためには、式3のオキシアニオンの調整の際に例示した塩基を好適に用いることができる。上記の水酸基含有カルボン酸に塩基を作用させると、より酸性度の高いカルボン酸のプロトンが引き抜かれ、式4のカルボキシレートアニオンが選択的に得られる。塩基の使用量は、水酸基含有カルボン酸に対して通常0.5～3.0当量であるが、好ましくは0.8～1.5当量である。

【0029】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる(メタ)アクリル系モノマーの重合において、開始剤として、水酸基を有するハロゲン化物を用いれば、一方の末端に水酸基、他の末端に式1で示されるハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体が得られる。このようにして得られる重合体の末端のハロゲンを水酸基含有置換基に変換すれば、両末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体を製造することができる。

【0030】水酸基を有するハロゲン化物としては特に制限はないが、一般式5、または6に示す構造を有するものが好ましい。



(式中、 R° は上記に同じ、 R' 、 R° は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または、他端において相互に連結したもの、 R' は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{フェニレン基}$ 、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

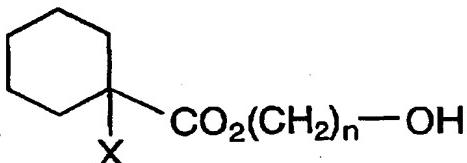


13

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、Xは上記に同じ)
 一般式5に示す化合物の具体例としては、XCH₂C(O)O(CH₂)_n-OH、H₂CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_n-OH、(H₂C)_nC(X)C(O)O(CH₂)_n-OH、CH₂CH₂C(H)(X)C(O)O(CH₂)_n-OH、

【0031】

【化1】



10

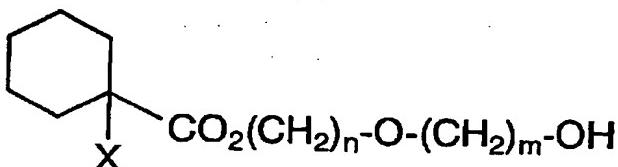
* 【0032】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数)

XCH₂C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_n-OH、H₂CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_n-OH、(H₂C)_nC(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_n-OH、CH₂CH₂C(H)(X)C(O)O(CH₂)_n-OH、

【0033】

【化2】

*



【0034】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数)

o-, m-, p-XCH₂-C₆H₄- (CH₂)_n-O-H、o-, m-, p-CH₂C(H)(X)-C₆H₄- (CH₂)_n-OH、o-, m-, p-CH₂CH₂C(H)(X)-C₆H₄- (CH₂)_n-OH、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o-, m-, p-XCH₂-C₆H₄- (CH₂)_n-O-(CH₂)_m-OH、o-, m-, p-CH₂C(H)(X)-C₆H₄- (CH₂)_n-O-(CH₂)_m-OH、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数、mは1~20の整数)

o-, m-, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-OH、o-, m-, p-CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-OH、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、n、mは1~20の整数)等が挙げられる。

【0035】一般式6に示す化合物の具体例としては、HO-C₆H₄C(H)(X)-CO₂R、HO-(C₆H₄)_nC(H)(X)-CO₂R、HO-(CH₂)_nC(H)(X)-CO₂R、HO-(CH₂)_nC(H)(X)-CO₂R、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、ア

ラルキル基)

HO-C₆H₄C(H)(X)-C₆H₄、HO-(CH₂)_nC(H)(X)-C₆H₄、HO-(CH₂)_nC(H)(X)-C₆H₄、

等を挙げることができる。

【0036】水酸基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-HO-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X、

(上式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o-, m-, p-HO-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X、

(上式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数)等である。

【0037】水酸基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として(メタ)アクリル系モノマーを重合すると、片末端には水酸基が導入され、他の末端が一般式1で表される末端構造を有する重合体が得られる。この末端のハロゲンを水酸基に変換する方法としては、既に述べた方法をすべて好適に用いることができる。

【0038】水酸基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いると、片末端が水酸基、他の末端が式1で示されるハロゲン末端である重合体が得られるが、この重合体の式1のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによっても、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。

50

【0039】式1で示される末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これらの化合物を具体的に例示するならば、エチレンジリコール、1, 2-ブロバンジオール、1, 3-ブロバンジオール、2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ビナコール、1, 5-ベンタンジオール、1, 4-ベンタンジオール、2, 4-ベンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘブタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソブロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシリレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルブロパン、1, 5-ジアミノベントン、2, 2-ジメチル-1, 3-ブロバンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘブタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシリレン、および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘブタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-

-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩、1, 2-エタンジチオール、1, 3-ブロバンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ベンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘブタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカブトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、等である。

【0040】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシカリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられる。

【0041】上記の各種の方法で得られる、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体より、これを主成分とする硬化性組成物を得ることができる。この硬化性組成物は以下の2成分：(A)末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体、(B)水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物、を必須成分とするものである。

【0042】(A)成分の末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体は単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。分子量としては特に制限はないが、500~50000の範囲にあるのが好ましい。500以下であると(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、50000以上になると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0043】(B)成分の水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物としては、特に限定はないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合化物等のアミノプラスチック、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。

【0044】1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物としては従来公知のものを使用することができ、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、

17

4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、一方社油脂製B-45のごときトリイソシアネート、等のイソシアネート化合物、スマッシュルN(住友バイエルウレタン社製)のごときビュレットポリイソシアネート化合物、デスマッシュルL、HL(バイエルA.G.社製)、コロネットEH(日本ボリウレタン工業社製)のごときイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物、スマッシュルL(住友バイエルウレタン社製)のごときアダクトポリイソシアネート化合物、コロネットHL(日本ボリウレタン社製)のごときアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。これらは単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

【0045】末端に水酸基を有する重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物との配合比については特に限定されないが、例えば、イソシアネート基と末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の水酸基の比率(NCO/OH(モル比))が0.5~3.0であることが好ましく、0.8~2.0であることがより好ましい。

【0046】この発明の組成物である末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物の硬化反応を促進させるために、必要に応じて、有機スズ化合物や3級アミン等の公知の触媒を添加してもよい。有機スズ化合物の具体例としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカブチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズチオカルボキシレート等が挙げられる。また、3級アミン系触媒としては、トリエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン1, 3-ジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン1, 6-ジアミン、N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルビペラジン、N-メチルモルホリン、1, 2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、ビス(2-ジメチル

10

アミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス(3-ジメチル)アミノプロピルエーテル等が例示される。

【0047】本発明における硬化性組成物に使用されるアミノプラスチ樹脂としては特に限定ではなく、メラミンとホルムアルデヒドとの付加反応物(メチロール化合物)、メラミンとホルムアルデヒドの低縮合物、それらのアルキルエーテル化物、ならびに尿素樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用しても構わない。末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体と、アミノプラスチ樹脂の硬化反応を促進する目的で、バラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の公知の触媒を添加してもよい。

【0048】本発明の硬化性組成物に用いられる、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物としては、特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ビロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化物等が挙げられ、これらは単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

【0049】本発明の2成分(A)、(B)、および必要に応じて硬化触媒を混合し硬化させれば、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に0°C~100°C、好ましくは20°C~80°Cである。硬化物の性状は用いる(A)成分の重合体および(B)成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

30

【0050】上記の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ボッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等である。次に、本発明の、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、既に述べた各種の方法により得られる、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の水酸基をアルケニル基含有置換基に変換することにより製造することができる。

40

【0051】末端の水酸基をアルケニル基含有置換基に変換する方法としては特に制限ではなく、各種の方法を用いることができる。例えば、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物とナトリウムメトキシドのような塩基を作用させる方法、アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を作用させる方法、(メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物を反応させる方法、アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法等が挙げられる。

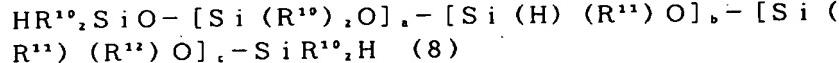
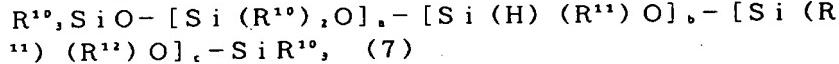
50

【0052】アルケニル基含有ハロゲン化物と塩基を作用させる方法において用いられるアルケニル基含有ハロ

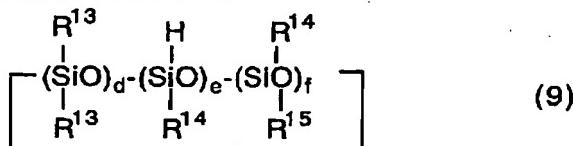
ゲン化物としては、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、4-クロロ-1-ブテン、4-ブロモ-1-ブテン、4-ヨード-1-ブテン、3-クロロ-2-メチル-1-ブテン、3-ヨード-2-メチル-1-ブテン、等が挙げられ、塩基としては、ナトリウム、カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられる。

【0053】アルケニル基含有イソシアネート化合物としては、アリルイソシアネート、ブチニルイソシアネート等が挙げられ、これら化合物を反応させる場合、水酸基とイソシアネート基の反応に通常用いられるスズ系、アミン系等の触媒を用いてもよい。アルケニル基含有酸ハロゲン化物としては(メタ)アクリル酸クロライド、3-ブテン酸クロライド、4-ベンテン酸クロライド、5-ヘキセン酸クロライド、10-ウンデセン酸クロライド等が挙げられ、実際の反応においては、トリエチルアミンやビリジン等の塩基を併用してもよい。

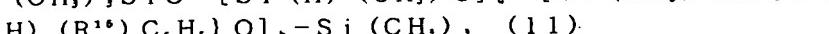
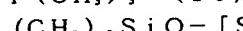
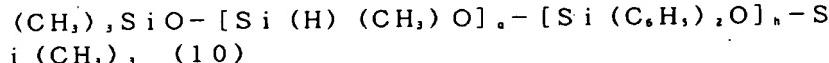
【0054】アルケニル基含有カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、3-ブテン酸、4-ベンテン酸、5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、1*



(式中R¹⁰およびR¹¹は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、R¹²は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基、aは0≤a≤100、bは2≤b≤100、cは0≤c≤100の整数を示す)、一般式※30



【0058】(式中R¹¹およびR¹²は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、R¹³は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基、dは0≤d≤8、eは2≤e≤10、fは0≤f≤8の整数を示し、かつ3≤d+e+f≤10である)を用いることができる。こ



(式中、R¹⁶は水素またはメチル基、gは2≤g≤100、hは0≤h≤100の整数、C₆H₅はフェニル基を示す)

【0059】

【化4】

* 0-ウンデセン酸等が挙げられ、実際の反応においては、p-トルエンスルホン酸等の縮合触媒を用いてよい。上記の各種の方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主成分とする硬化性組成物とすることができる。

【0055】この硬化性組成物は以下の2成分:

(C) 上記のいずれかの方法により得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(D) ヒドロシリル基含有化合物、を必須成分とするものである。(C) 成分の末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いても良い。(C) 成分の分子量としては特に制限はないが、500~50000の範囲にあるのが好ましい。500以下であると、(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、50000以上であると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0056】(D) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。すなわち、一般式7または8で表される鎖状ポリシリコサン

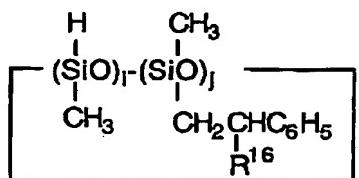
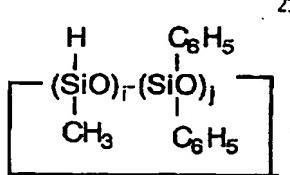
※9で表される環状シリコサン

【0057】

【化3】

★これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシリコサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、一般式10、11で示される鎖状シリコサンや、一般式12、13で示される環状シリコサンが好ましい。

21



【0060】(式中、R¹⁶は水素、またはメチル基、iは2≤i≤10、jは0≤j≤8、かつ3≤i+j≤10である整数、C₆H₅はフェニル基)

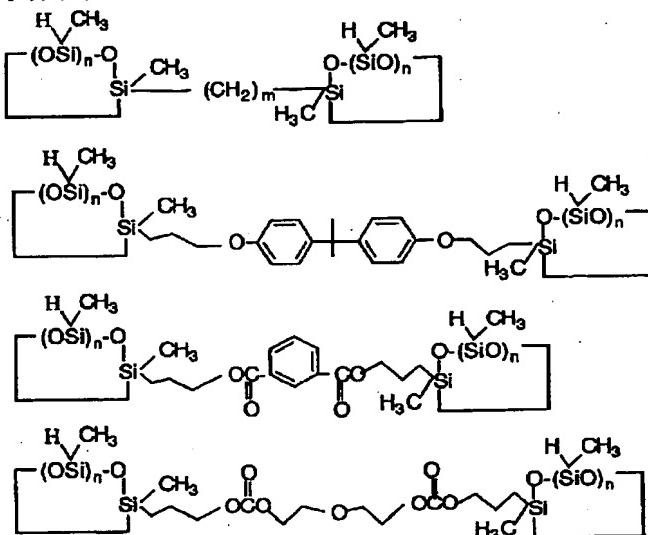
(D) 成分の少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する硬化剤としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、式7～13に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るよう付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニ

* ニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジェチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネット系化合物が挙げられる。

【0061】式7～13に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(C)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0062】

【化5】



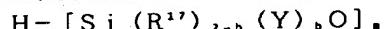
(nは2～4の整数、mは5～10の整数)

【0063】重合体(C)と硬化剤(D)は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべつつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0064】重合体(C)と硬化剤(D)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、t -ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t -ブチルペルオキシ) イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p -クロロベンゾイルペルオキシド、m -クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなシアシルペルオキシド、過安息香酸- t -ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシリのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(t -ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ジ(t -ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0065】また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、10⁻¹~10⁻⁸molの範囲で用いるのが良く、好ましくは10⁻³~10⁻⁶molの範囲で用いるのがよい。10⁻⁸*



(式中、R¹⁷およびR¹⁸は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')_nSiO-(R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹⁷またはR¹⁸が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。nは0~19の整数である。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする。)で表される化合物が例示される。

【0068】上記Yで示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~

* molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので10⁻¹mol以上用いないのが好ましい。

【0066】本発明の2成分(C)、(D)、および必要に応じてヒドロシリル化触媒を混合し硬化させれば、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に0°C~200°C、好ましくは30°C~150°Cで10秒~24時間硬化するのがよい。特に80°C~150°Cの高温では10秒~

1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は用いる(C)成分の重合体および(D)成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。本組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。本発明における、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、上記の種々の方法により得られる末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることにより製造することができる。末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体としては、既に説明した方法により得られるものをすべて好適に用いることができる。

【0067】ヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式14



3個の範囲で結合することができ、a+mb、すなわち、加水分解性基の総和は、1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なっていてもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度まであってもよい。

【0069】一般式14におけるR¹⁷やR¹⁸の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、R'がメチル基やフェニル基等である(R')_nSiO-

で示されるトリオルガノシリル基等が挙げられる。これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式15
H-Si(R¹⁸)_{2..}(Y)。 (15)

(式中、R¹⁸、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性基を有するヒドロシラン化合物が、入手容易な点から好ましい。一般式14または15で示される架橋性基を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、HSiC₁、HSi(CH₃)₂C₁、HSi(CH₃)₃C₁、

$\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3, \text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2, \text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3, \text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5, \text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3, \text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3, \text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)_2, \text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2, \text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}], -\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{HSi}(\text{CH}_3)_2[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, (但し、上記化学式中、 C_2H_5 はフェニル基を示す) 等が挙げられる。

【0070】このような架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒を使用することが可能で、上述のヒドロシリル化触媒をすべて用いることができる。末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基および水酸基と反応する官能基を併せ有する化合物を反応させることによっても得ることができる。水酸基と反応する官能基としては、例えばハログン原子を有する基、カルボン酸ハライド、カルボン酸、イソシアネート基等が挙げられるが、化合物の入手容易性や、水酸基と反応させる際の反応条件がマイルドで、架橋性シリル基の分解が起こりにくい点で、イソシアネート基が好ましい。

【0071】このような、架橋性シリル基を有するイソシアネート系化合物としては特に制限はなく、公知のものを使用することができる。具体例を示すならば、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_n\text{Si}-(\text{CH}_2)_m-\text{NCO}, (\text{CH}_3\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_5)_m\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}, (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_n(\text{CH}_3)_m\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}, (\text{i-C}_2\text{H}_5\text{O})_n\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_5)_n-\text{NCO}, (\text{i-C}_2\text{H}_5\text{O})_n(\text{CH}_3)_m\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}, (\text{CH}_3\text{O})_n\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}, (\text{CH}_3\text{O})_n(\text{CH}_3)_m\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}, (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_n(\text{CH}_3)_m\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}, (\text{i-C}_2\text{H}_5\text{O})_n\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}, (\text{i-C}_2\text{H}_5\text{O})_n(\text{CH}_3)_m\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ (上記式中、 n, m は1~20の整数) 等が挙げられる。

【0072】末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体と、架橋性シリル基を有するイソシアネート化合物の反応は、無溶媒、または各種の溶媒中で行うことができ、反応温度は、0°C~100°C、好ましくは、20°C~50°Cである。この際、水酸基とイソシアネート基の反応を促進するために既に例示したスズ系触媒、3級アミン系触媒を使用することができる。

【0073】上記の各方法で得られた、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主成分とする硬化性組成物にすることができる。主成分である(メタ)アクリル系重合体は、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いてもよい。また、その分子量については特に制限はないが、500~50000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、50000以上であると、ハンドリングが困難になる。

【0074】末端に加水分解性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、水分と接触すると縮合反応による網目を形成し、3次元網目構造を有する硬化物(架橋体)を与える。加水分解速度は温度、湿度、加水分解性基の種類により異なるので、使用条件に応じて適切な加水分解性基を選択しなければならない。また、加水分解性シリル基を末端に有する(メタ)アクリル系重合体を保存する時には、水分との接触を可能な限り断つ必要がある。

【0075】硬化反応を促進するために硬化触媒を添加してもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネット、テラブロビルチタネット等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,3-ジアザビシクロ(5,4,6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。硬化触媒の使用量は末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体に対し、0~10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yがアルコキシ基である場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

【0076】主成分である末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体に、必要に応じて硬化触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができ

る。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0~100°C、好ましくは10~50°Cで1時間~1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

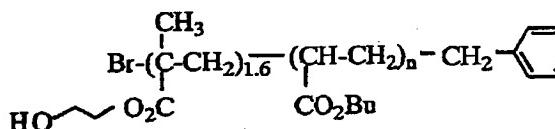
【0077】上記の組成物より得られる硬化物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ボッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

【0078】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

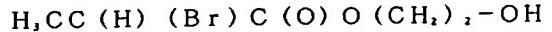
実施例1

30mLの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(5mL、4.47g、34.9mmol)、 α , α' -ジブロモ-p-キシリレン(185mg、0.70mmol)、臭化第一銅(100mg、0.70mmol)*



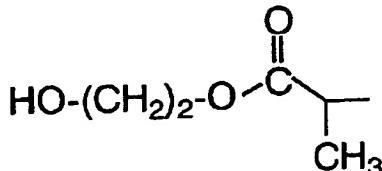
【0080】製造例1(水酸基含有開始剤の製造)

窒素雰囲気下、エチレングリコール(10.9mL、19.5mmol)とビリジン(3g、39mmol)のTHF溶液(10mL)に2-ブロモブロピオノン酸クロライド(2mL、3.35g、19.5mmol)を0°Cでゆっくり滴下した。そのままの温度で溶液を2時間攪拌した。希塩酸(20mL)と酢酸エチル(30mL)を加え、2層を分離した。有機層を希塩酸、およびブラインで洗浄し、Na2SO4で乾燥した後、揮発分を減圧下留去し、粗生成物を得た(3.07g)。この粗生成物を減圧蒸留することにより(70~73°C、0.5mmHg)、下式に示す、ヒドロキシエチル-2-ブロモブロピオネートを得た(2.14g、56%)。



実施例2

30mLの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(5mL、4.47g、34.9mmol)、製造例1で得られた水酸基含有開始剤(138mg、0.698mmol)、臭化第一銅(100mg、0.698mmol)*



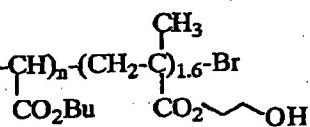
【0082】実施例3

* 1)、2, 2' -ビビリジル(326mg、2.10mmol)、酢酸エチル(4mL)、アセトニトリル(1mL)を仕込み、窒素バーピングを10分間行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130°Cに加熱し、3時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(0.352mL、36.4mg、2.80mmol)を加えて封管し、80°Cで2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20mL)で希釈し、10%塩酸で3回、ブラインで1回洗浄し

10 た。有機層をNa2SO4で乾燥した後、溶媒を減圧下留去し、下式に示す末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た(82%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により5900、分子量分布は1.45であった。また、¹H-NMR分析より、重合体1分子あたりの水酸基は平均3.2個であった。

【0079】

【化6】



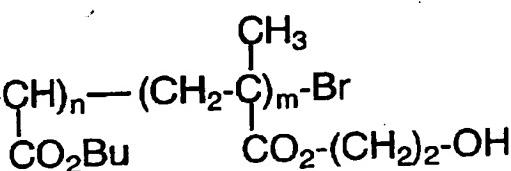
* 2)、2, 2' -ビビリジル(218mg、1.40mmol)、酢酸エチル(4mL)、アセトニトリル(1mL)を仕込み、窒素バーピングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130°Cに加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリ

30 ル酸-2-ヒドロキシエチル(0.176mL、182mg、1.40mmol)を加え、100°Cで2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20mL)で希釈し、不溶分を濾別した後、濾液を10%塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa2SO4で乾燥した後、溶媒を減圧下留去し、下式に示す末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た(収率93%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により、6100、分子量分布は1.32であった。また、¹H-NMR測定により、重合体1

40 分子当たりの水酸基は、平均3.3個であった。

【0081】

【化7】



50 実施例2において、アクリル酸-n-ブチルを10mL

使用する以外は全く同様にして、化7に示すポリ(アクリル酸-n-ブチル)を6.96g得た(収率75%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により、8300、分子量分布は1.32であった。また、¹H-NMR測定により、重合体1分子当たりの水酸基は、平均2.2個であった。

実施例4

実施例2において、アクリル酸-n-ブチルを7.5mL使用する以外は全く同様にして、化7に示すポリ(アクリル酸-n-ブチル)を5.75g得た(収率82%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により、7500、分子量分布は1.36であった。また、¹H-NMR測定により、重合体1分子当たりの水酸基は、平均2.1個であった。

実施例5

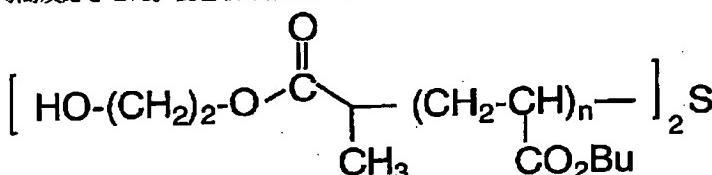
50mLの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(10.94mL、9.78g、76.3mmol)、製造例1で得られた水酸基含有開始剤(301mg、1.53mmol)、臭化第一銅(219mg、1.53mmol)、2,2'-ビピリジル(476mg、3.05mmol)、酢酸エチル(8.8mL)、アセトニトリル(2.2mL)を仕込み、窒素バーリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130°Cに加熱し、1.3時間反応させた。混合物を酢酸エテ

* チル(20mL)で希釈し、10%塩酸で3回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥した後、溶媒を減圧下留去し、片末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を5.23g得た(53%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により3400、分子量分布は1.31であった。また、¹H-NMR分析より、重合体1分子あたりの水酸基は平均1.09個であった。

【0083】次に、攪拌子、還流冷却管を備えた50mLの3つ口フラスコに、上で得られた片末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(2.15g)、Na₂S·9H₂O(76.3mg、0.318mmol)、およびエタノール(3mL)を仕込み、還流温度で3時間攪拌した。室温に冷却した後、酢酸エチル(5mL)、10%塩酸(5mL)を加え、2層を分離した。有機層を10%塩酸とブラインで洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した後、揮発分を減圧下留去することにより、下式に示す両末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を1.93g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により、5700、分子量分布は1.39であった。

【0084】

【化8】



【0085】実施例6～10(硬化物の作成)

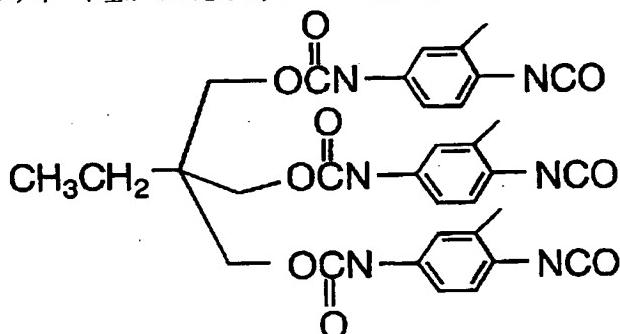
実施例1～5で得られた両末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)と、下式に示す3官能イソシアネート化合物(一方杜油脂製B-45)、およびスズ系触媒(株式会社日東化成製、U-220、ジブチルスズジアセチルアセトネット)をよく混合した。なお、混合割合は、(メタ)アクリル系重合体の水酸基と、イソシアネート化合物のイソシアネート基がモル比で1/※

※1となる量、また、スズ系触媒は、重合体100重量部に対し、0.1重量部とした。

【0086】上記混合物を減圧下に脱泡し、型枠に流し込んで80°Cで15時間加熱硬化させた。得られた硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化から、ゲル分率を算出した。結果を表1に示した。

【0087】

【化9】



【0088】

50 【表1】

実施例	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
重合体	実施例1の重合体	実施例2の重合体	実施例3の重合体	実施例4の重合体	実施例5の重合体
ゲル分率 / %	71	91	62	77	89

【0089】実施例11

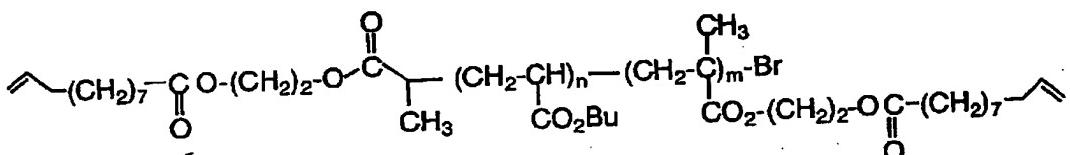
1Lのオートクレーブを用い、実施例2の20倍のスケール（アクリル-n-酸ブチル100g使用）にて、末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を82g得た（75%）。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により5100、分子量分布は1.29であった。

【0090】次に、上記のようにして得られた末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（50g）およびビリジン（10mL）のトルエン溶液（100mL）に、窒素雰囲気下、60°Cで、10-ウンデセン酸クロリド（7.22mL、6.81g、33.6m*

*molをゆっくりと滴下し、60°Cで3時間攪拌した。生成した白色固体を濾過し、有機層を希塩酸およびブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、減圧下に濃縮することにより、下式に示す末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（43g）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により5400、分子量分布は1.3であった。また、¹H-NMR分析により、重合体1分子当たりのアルケニル基の個数は平均2.28個であった。

【0091】

【化10】



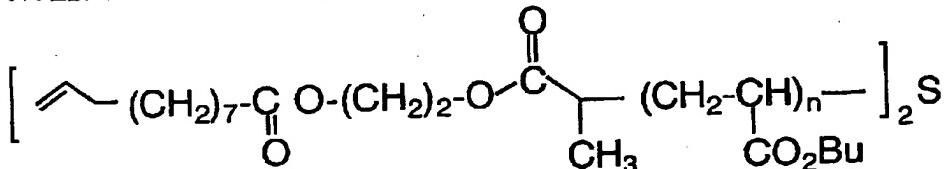
【0092】実施例12

還流冷却管と攪拌子を備え付けた50mLの3つ口フラスコに、実施例5で得られた両末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（780mg）、ビリジン（0.3mL）およびトルエン（2mL）を仕込んだ。窒素雰囲気下、10-ウンデセン酸クロリド（0.705mL、0.328mmol）を60°Cで滴下し、そのままの温度で3時間攪拌した。酢酸エチル（5mL）、10%塩酸（5mL）を加え、2層を分離し※

※た。有機層を10%塩酸およびブラインで洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した後、揮発分を減圧下留去することにより、下式に示す、両末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た（560mg）。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により、6500、分子量分布は1.31であった。

【0093】

【化11】



【0094】実施例13～14

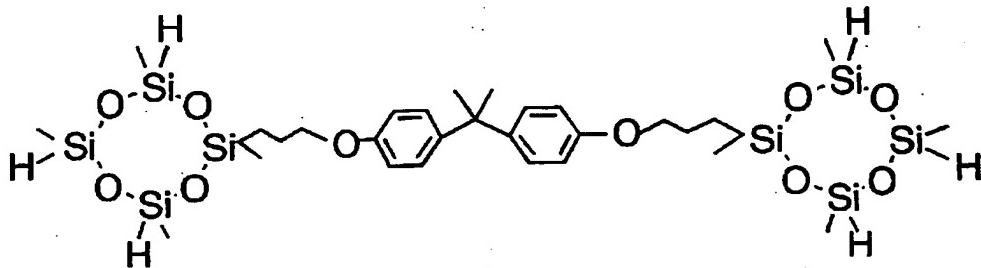
実施例11、12で得られた両末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）、下式に示したヒドロシリル基含有化合物、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体（8.3×10⁻³mol/Lキシレン溶液）をよく混合した。ヒドロシリル基含有化合物の使用量は、重合体のアルケニル基とヒドロシリル基含有化合物のヒドロシリル基がモル比で1/1.2となる量、また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で1

0⁻⁴～10⁻³当量とした。

【0095】このようにして得られた組成物の一部を130°Cのホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化時間を測定した。また、残りの組成物を減圧下に脱気し、型枠に流し込んで加熱硬化させ、ゴム状の硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定した。結果を表2に示した

【0096】

【化12】



【0097】

10【表2】

実施例	重合体	白金触媒の使用量(モル%)	130℃におけるゲル化時間	硬化物作成条件	硬化物のゲル分率(%)
実施例13	実施例11の重合体	10 ⁻⁴	8秒	100℃ 14時間	84
実施例14	実施例12の重合体	10 ⁻³	5分	130℃ 15時間	85

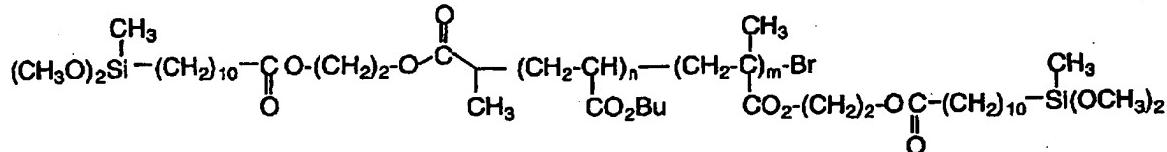
【0098】実施例15

30mLの耐圧反応容器に、実施例11で得られた両末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸n-ブチル)(2g)、メチルジメトキシシラン(0.32mL)、オルトギ酸メチル(0.09mL)、アルケニル基に対し3当量)、0.5価白金の1.1.3.3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体(8.3×10⁻³m)※

※0.1/Lキシレン溶液、アルケニル基に対し、10⁻⁴(当量)を仕込み、100℃で1時間攪拌した。揮発分を減圧下留去することにより、下式に示す、両末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を2g得た。

【0099】

【化13】



【0100】次に、上記のようにして得られた両末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル-n-酸ブチル)(1g)と硬化触媒(株式会社日東化成製、U-220、ジブチルスズシアセチルアセトナート、30mg)をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温に7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。ゲル分率は78%であった。

製造例2

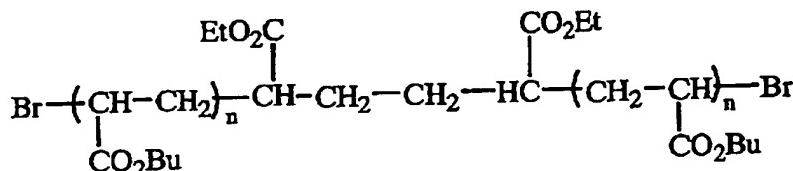
100mLの反応器に、アクリル酸-n-ブチル(20mL、17.9g、0.140mmol)、2,5-ジプロモアジピン酸ジェチル(0.628g、1.74mmol)、臭化第一銅(225mg、1.57mmol)

1)、ベンタメチルジエチレントリアミン(0.328mL、0.272g、1.57mmol)、トルエン(2.0mL)を仕込み、凍結脱気を行った後、窒素置換した。混合物を70℃に加熱し、45分間反応させた。この時点で、モノマーの反応率は82%であった。反応混合物を酢酸エチルで希釈し、活性アルミナのカラムを通して、銅触媒を除き、下式に示す末端に臭素基を持つポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。生成したポリマーの数平均分子量は10200、分子量分布は1.14であった。

【0101】

【化14】

35



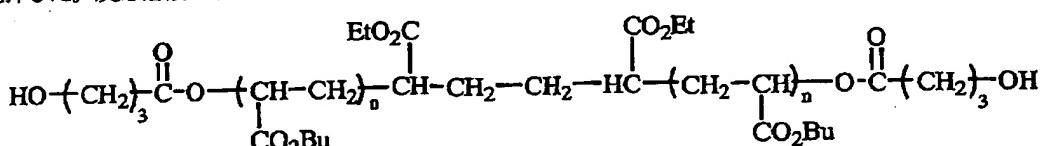
【0102】実施例16

製造例2で得られたポリ(アクリル酸-n-ブチル)
(5.00 g)、4-ヒドロキシブチル酸ナトリウム塩
(0.248 g、1.967 mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド(10 mL)中で混合し、70°Cで3時間攪拌した。反応溶液を酢酸エチルで希釈し、水で洗*

* 清後、有機層の揮発分を減圧留去することにより下式に示す両末端に水酸基を有する重合体を得た。¹H NMR測定により、重合体1分子あたりの水酸基数は、平均1.66個であった。

【0103】

【化15】



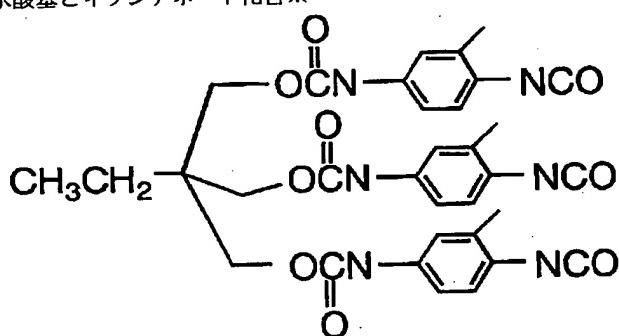
【0104】実施例17

実施例16で得られた両末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)と下式に示す3官能イソシアネート化合物(一方社油脂製B-45)をよく混合した。
なお、混合割合は重合体の水酸基とイソシアネート化合物※

※物のイソシアネート基がモル比で1/3となる量とした。

【0105】

【化16】



【0106】上記混合物を減圧下に脱泡し、100°Cで24時間加熱硬化させた。得られた硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化から、ゲル分率を算出すると97%であった。

★タ) アクリル系重合体を簡便に得ることができ、硬化特性の優れた硬化性組成物を得ることができる。また、該水酸基の反応性を利用して末端にアルケニル基あるいは架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を簡便に得ることができ、それぞれの末端官能性(メタ)アクリル系重合体から硬化特性の優れた硬化性組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.
C 08 G 18/83
C 08 L 83/05

識別記号

F I
C 08 G 18/83
C 08 L 83/05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080249
 (43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.CI. C08F 8/00
 C08F 4/00
 C08F 4/06
 C08F 20/12
 C08G 18/62
 C08G 18/83
 C08L 83/05

(21)Application number : 09-325857 (71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD
 (22)Date of filing : 27.11.1997 (72)Inventor : KUSAKABE MASATO
 KITANO KENICHI
 NAKAGAWA YOSHIKI

(30)Priority
 Priority number : 08317195 Priority date : 28.11.1996 Priority country : JP
 09184684 10.07.1997
 JP

(54) PREPARATION OF (METH)ACRYLATE-BASED POLYMER HAVING HYDROXYL GROUP AT TERMINAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing a (meth)acrylate-based polymer having hydroxyl groups at terminals in high proportions, a curable composition using the polymer, a method of preparing a polymer derived from the polymer having alkenyl or cross-linkable silyl groups at terminals and a curable composition containing the same as a main component.

SOLUTION: A halogen atom in a (meth)acrylate-based polymer having a terminal structure represented by the formula $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}1)(\text{CO}_2\text{R}2)\text{X}$ (wherein R1 is H or a methyl group; R2 is 1-20C alkyl, 6-20C aryl or 7-20C aryl; and X is Cl, Br or I), which is obtained by polymerizing a (meth)acrylate-based monomer using organic halides or halogenated sulfonyl compounds as an initiator and metal complexes having VIII, IX, X, XI-group metals of the periodic table as a central metal as a catalyst is converted to a hydroxyl group-containing substituent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

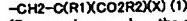
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by changing into a hydroxyl-group content substituent the halogen of the acrylic polymer which has the end structure which is acquired by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses an initiator, the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal for an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound, and which is shown by the general formula 1 (meta) of having a hydroxyl group at the end (meta).



(For a carbon number, the alkyl group of 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20 or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, and X are [the inside of a formula and R1 / hydrogen or methyl, and R2 / chlorine, a bromine, or iodine])

[Claim 2] An organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, the 8th group of the periodic table. The acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal (meta) is manufactured. Furthermore, the manufacture approach according to claim 1 characterized by making it react with the compound which combines and has the alkanyl radical and hydroxyl group of polymerization nature.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 2 which is the compound in which the compound which combines and has the alkanyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is shown by the general formula 2.

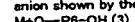


(Among the formula, hydrogen or a methyl group, and R4 may include $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (ester group) or σ , π , and ρ -phenylene group by direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1-20, and, as for R5, R3 may include one or more ether linkage)

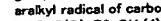
[Claim 4] The manufacture approach according to claim 1 characterized by making aldehydes or ketones act after making a metal simple substance or an organometallic compound act on the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta) and preparing an ENORETO anion.

[Claim 5] The manufacture approach according to claim 4 characterized by a metal simple substance being zinc.

[Claim 6] The manufacture approach according to claim 1 characterized by making the hydroxyl-group content oxy-anion shown in the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta) by the general formula 3, or the hydroxyl-group content carboxylate ion shown by the formula 4 act.



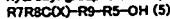
(M+ in which R6 may include one or more ether linkage among the formula by the divalent alkyl group of carbon numbers 1-20, the divalent aryl group of carbon numbers 6-20, or the divalent aralkyl radical of carbon numbers 7-20 is alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion)



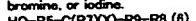
(The inside of a formula, R6, and M+ are the same as the above)

[Claim 7] The manufacture approach according to claim 1 to 6 characterized by being the organic halogenide which is an initiator, or the halogenide in which a halogenation sulfonyl compound has a hydroxyl group.

[Claim 8] The manufacture approach according to claim 7 that the halogenide which has a hydroxyl group is a compound shown by general formulas 5 or 6.



the inside of a formula, and R5 — the same — R7 and R8 — hydrogen — Or the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, Or for what was mutually connected in the other end, and R9, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (ester group), $-\text{C}(\text{O})-$ (keto radical) or σ , π , ρ -phenylene group, and X are chlorine, a bromine, or iodine.



(The inside of a formula, and R5, R7, R8, R9 and X are the same as the above)

[Claim 9] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by carrying out coupling of the halogen ends using the compound which can manufacture the acrylic polymer which has the structure by which the end of a hydroxyl group and another side is shown in one end by the general formula 1 (meta), and can permute the halogen of a general formula 1 further by the approach according to claim 7 or 8, and which has a total of the same or two or more different functional groups of having a hydroxyl group at the end (meta).

[Claim 10] The manufacture approach according to claim 9 characterized by performing the coupling reaction of the halogen end of a general formula 1 using the compound chosen from the group which consists of polyol, polyamine, polycarboxylic acid, the poly thioles and those salts, and an alkali-metal sulfide.

[Claim 11] The acrylic polymer which is obtained by one of approaches according to claim 1 to 10 and which has a hydroxyl group at the end (meta).

[Claim 12] The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the following 2 component:(A) end (meta), the hardenability constituent which uses as an indispensable component the compound which has the (B) hydroxyl group and at least two functional groups which can react.

[Claim 13] (A) The hardenability constituent according to claim 12 whose acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end of a component (meta) is an acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end obtained by one approach of claims 1-10 (meta).

[Claim 14] (B) The hardenability constituent according to claim 12 or 13 whose compound which has the hydroxyl group of a component and at least two functional groups which can react is a multiple-valued isocyanate compound.

[Claim 15] The hardenability constituent according to claim 12 to 14 which has the molecular weight of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) in the range of 500-5000.

[Claim 16] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by changing into an alkanyl radical content substituent the end hydroxyl group of the acrylic polymer obtained by one approach of claims 1-10 (meta) of having an alkanyl radical at the end (meta).

[Claim 17] The acrylic polymer which has an alkanyl radical at the end obtained by the approach of following 2 component:(C) claim 16 (meta), the hardenability constituent which uses (D) hydroxyl radical content compound as an indispensable component.

[Claim 18] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by making the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical add to the acrylic polymer obtained by the approach according to claim 16 (meta) of having a cross-linking silyl radical at the end (meta).

[Claim 19] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by making the compound which combines and has a cross-linking silyl radical and a hydroxyl group, and the functional group that reacts react to the acrylic polymer which is obtained by one approach of claims 1-10, and which has a hydroxyl group at the end (meta) of having a cross-linking silyl radical at the end (meta).

[Claim 20] The manufacture approach according to claim 19 that a hydroxyl group and the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_eje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2005/11/17

functional group which reacts are isocyanate radicals.

[Claim 21] The hardenability constituent which uses as a principal component the acrylic polymer which is obtained by one approach of claims 18-20, and which has a cross-linking silyl radical at the end (meta).

[Translation done.]

• NOTICES •

JPO and JICPI are not responsible for any damage caused by the use of this translation.

- This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- *** shows the word which can not be translated.
- In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

(Detailed Description of the Invention)

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a polymer guided from the manufacture approach of an acrylic polymer of having a hydroxyl group at the end (meta), the hardenability constituent using this polymer, and said polymer of having an alketyl radical or a cross-linking silyl radical at the end, and the hardenability constituent which makes them a principal component.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polymer which has a hydroxyl group at the end constructs a bridge by using the compound which has a hydroxyl group and the functional group which reacts, for example, an isocyanate system compound etc., as a curing agent, and giving the hardened material which was [endurance / thermal resistance,] excellent is known. As such a principal chain frame of a polymer that has a hydroxyl group at the end, polyester system polymers, such as hydrocarbon system polymers, such as polyether system polymers, such as polyethylene oxide, and polypropylene oxide, polytetramethylene oxide, polybutadiene, polysoprene, polychloroprene, polyisobutylene, or those hydrogenation objects, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and the poly caprolactone, etc. are illustrated, and it is used for various applications based on the principal chain frame and the bridge formation format.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] What has a hydroxyl group at the end with the polymer of the vinyl system obtained according to a radical polymerization by one side of the polymer which was illustrated above, and which is obtained by ionic polymerization or condensation polymerization is hardly put in practical use yet. What the acrylic (meta) polymer has the property which is not acquired in the above-mentioned polyether system polymers, such as high weatherability and transparency, a hydrocarbon system polymer, or a polyester system polymer, and has a hydroxyl group in a side chain also in a vinyl system polymer is used for the weatherproof coating etc.

[0004] If the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the chain end (meta) can be obtained by the simple approach, the hardened material which exceeded [side chain] in hardened material physical properties, such as elasticity, compared with what has a hydroxyl group can be obtained. Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially. Although the approach of compounding the acrylic polymer which has a hydroxyl group in both ends using the disulfide which has hydroxyl as a chain transfer agent (meta) is indicated by JP,5-262808,A, in order to introduce an alketyl radical into both ends certainly by this approach, a chain transfer agent must be used in large quantities to an initiator, and it is a production process too problem. Moreover, although the manufacturing method of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end which makes a hydrogen peroxide an initiator (meta) is indicated by JP,1-19402,B, it is difficult to introduce a hydroxyl group into both ends certainly in this approach, and the approach of carrying out copolymerization of the vinyl system monomer (for example, methacrylic-acid-2-hydroxyethyl) which has a hydroxyl group in fact is taken. Furthermore, the

the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta). The hardenability constituent which uses as a principal component the acrylic polymer which is obtained by such approach, and which has an alketyl radical at the end (meta) uses as an indispensable component the acrylic polymer and (D) hydroxyl radical content compound which have an alketyl radical at the following two component(C) end (meta).

[0009] making the hydroxilane compound in this invention which has a cross-linking silyl radical in the acrylic polymer with which the acrylic polymer which has a cross-linking silyl radical at the end (meta) has an alketyl radical at the end (meta) add furthermore — moreover, it can manufacture by making the compound which combines and has a cross-linking silyl radical, and a hydroxyl group and the functional group which reacts an end react to the acrylic polymer which has a hydroxyl group (meta). A hardenability constituent can be obtained by using as a principal component the acrylic polymer which is obtained by such approach and which has a cross-linking silyl radical at the end (meta).

[0010] Moreover, it also has the description that the acrylic polymer which has various functional groups at the end obtained by this invention (meta) has narrow molecular weight distribution.

[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention in the case of manufacture of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) An organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, the 8th group of the periodic table, it is characterized by changing into a hydroxyl-group content substituent the halogen of the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 manufactured by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal. The acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta) and

-CH₂-C(R₁)CO2R₂(X)₁

(For a carbon number, the alkyl group of 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20 or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, and X are [the inside of a formula and R₁ / hydrogen or methyl, and R₂] chlorine, a bromine, or iodine)

In the polymerization which uses a halogenide for an end as a chain transfer agent (TEROGEN) as a manufacturing method of the acrylic polymer which has a halogen (meta), the approach using a carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, a methylene chloride, a methylene bromide, etc. is used. However, it is difficult to introduce a halogen into both ends certainly by this approach.

[0012] If the living radical polymerization studied energetically recently is used to this approach, a halogen will be introduced into an end by the high ratio (272 for example, Matyjaszewski et al., J.Am.Chem.Soc.1995, 117 and 5614, Macromolecules, 1995, 28 and 7901, Science 1996, 866). Or Sawamoto et al., Macromolecules Refer to 1995, 28, and 1721. Though these approaches are radical polymerizations, a polymerization advances in living, the narrow (Mw/Mn=1.1-1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained, and molecular weight can be freely controlled by the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0013] In this living radical polymerization, an organic halogenide especially the organic halogenide (for example, the carbonyl compound which has a halogen in an alpha position and the compound which has a halogen in the benzyl position) which has reactant high carbon-halogen association or a halogenation sulfonyl compound is used as an initiator. In order to obtain the acrylic (meta) polymer of cross-linking using this polymerization method, the organic halogenide which has two or more start points, or a halogenation sulfonyl compound is used as an initiator. As those examples, o-, m-, p-XCH₂-C₆H₄-C(X) (CH₃) — two (however, the inside of the upper chemical formula, C₆H₄ a phenylene group and X chlorine, a bromine, or iodine) — RO — 2-C(CH₃)(X)-CH₂-n-C(H) (X)-CO2R, RO2-C(C(CH₃)(X)-CH₂-n-C(H) (X)-CO)R, R(CO)-C(H)(X)-CH₂-n-C(H) (X)-CO(R) — for the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group or an aralkyl radical, and n, the integer of 0-20 and X are [the inside of a formula, and R] chlorine, a bromine, or iodine),

XCH₂ — two — C — (— O —) — CH — two — X — CH — three — C — (— H —) — (— X —) — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — CH — three — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — CH — three — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — CH — three — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — CO — two — C — six — H — four — OCOC — (— H —) — (— X —) — CH — three — o — m — p — (CH₃) — two — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — CO — two — C — six — H — four — OCOC — (— H —) — (— X —) — CH — three — o — m — p — (CH₃) — two — o — m — p — XSO — two — C — six — H — four — SO — two — X (the inside of the upper formula, and X — chlorine and a bromine —) Or iodine etc. is mentioned.

[0014] As a catalyst, the metal complex which uses the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal is used. As a metal kind, univalent copper, a divalent ruthenium, divalent iron, and divalent nickel are especially suitable. It illustrates concretely — if it becomes — a cuprous chloride and bromination — they are the first copper, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, a cuprous oxide, the first copper of an acetic acid, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to raise catalytic activity, it is effective to add ligands, such as a 2 and 2'-bipyridyl and its derivative, 1,10-phenanthroline, and its derivative. Moreover, the tri phenyl phosphine complex (RuCl₂(Ph₃)₃) of divalent ruthenium chloride is also suitable as a catalyst. When using a ruthenium compound as a catalyst, it is effective to add aluminum alkoxides as an activator. The bis-triphenyl phosphine complex (FeCl₂(Ph₃)₂) of the iron of bivalence and the bis-triphenyl phosphine complex (NiCl₂(Ph₃)₂) of the nickel of bivalence are also still more suitable as a catalyst.

[0015] As an acrylic monomer used in the polymerization of this invention (meta), there is especially no constraint and it can use various kinds of things. If it illustrates, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), Acrylic-acid-n-propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-tert-butyl, acrylic-acid (meta) n-pentyl, (Meta) Acrylic-acid-n-hexyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid-n-heptyl, acrylic-acid (meta)-n-octyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) nonyl, (Meta) Acrylic-acid DESHIRU, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic-acid toluyl, acrylic-acid (meta) benzyl, acrylic-acid (meta)-2-methoxy ethyl, (Meta) (Meta) Acrylic-acid-3-methoxy butyl, acrylic-acid (meta) 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), etc. can be mentioned. Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. Moreover, it is also possible to carry out copolymerization of other vinyl system monomers, such as styrene, and alpha methyl styrene, acrylonitrile, if needed.

[0016] The polymerization of this invention can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. Moreover, a polymerization can be performed in room temperature -200 degree C, and is 50-150 degrees C preferably. The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) can be obtained by performing the conversion reaction of the halogen of the acrylic polymer which has a halogen at the end (meta) obtained by the above-mentioned polymerization.

[0017] As such an approach, first, the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 by the above-mentioned polymerization (meta) is manufactured, and the approach to which the compound having the alketyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is made to react as the 2nd monomer is mentioned further. In the above-mentioned polymerization, if the polymerization end holds polymerization activity and newly adds a vinyl system monomer, a polymerization will advance again, therefore — if the vinyl system monomer having the alketyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is added — a polymerization — a radical addition reaction occurs in a part for an activity alketyl base, and

manufacturing method of the vinyl system polymer which has a hydroxyl group at the end which obtains the acrylic polymer which has a halogen at the end (meta), and is characterized by making nucleophiles, such as a diol compound, a hydroxyl-group content carboxylic acid, and a hydroxyl-group content amine, react, and permuting the halogen of an end by the polymerization of the acrylic monomer which uses the telogen of a carbon tetrachloride etc. (meta) is indicated by JP,4-132708,A. Also in this approach, since the chain transfer of a telogen is not enough, it is difficult to introduce a functional group into both ends by the high ratio.

[0005] Therefore, let it be a technical problem to offer the hardenability constituent which makes a principal component the manufacture approach of an acrylic polymer and them which have a hydroxyl group at the end as compared with the conventional approach (meta) in this invention. Moreover, it is also the technical problem of this invention to introduce the functional group (an alketyl radical, cross-linking silyl radical) of further others, and to offer the hardenability constituent using them using the reactivity of the hydroxyl group of an end.

[0006] [Means for Solving the Problem] The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end among the above-mentioned technical problems (meta) An organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, the 8th group of the periodic table, Are obtained by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal. It can manufacture by changing into a hydroxyl-group content substituent the halogen of the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta).

-CH₂-C(R₁)CO2R₂(X)₁

(For a carbon number, the alkyl group of 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20 or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, and X are [the inside of a formula and R₁ / hydrogen or methyl, and R₂] chlorine, a bromine, or iodine)

As an example of such a manufacturing method, an organic halogenide, for example An initiator, The acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal (meta) is manufactured. Furthermore, the approach to which the compound which combines and has the alketyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is made to react. Or after making a metal simple substance or an organometallic compound act on the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta) and preparing an ENORETO enion, The approach to which aldehydes or ketones are made to react, the approach to which the carboxylate anion which has the oxy-anion which has a hydroxyl group, and a hydroxyl group is made to react are mentioned.

[0007] This polymer the halogenide which has a hydroxyl group, or a halogenation sulfonyl compound Moreover, an initiator, By carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal The acrylic polymer which has the structure by which the end of a hydroxyl group and another side is shown in one end by the general formula 1 (meta) can be manufactured, and it can manufacture also by changing a halogen into a hydroxyl-group content substituent further. Furthermore, the acrylic polymer which has the structure shown in one end by the general formula 1 at the end of a hydroxyl group and another side (meta) can be manufactured by the ability making into an initiator the halogenide which has the above-mentioned hydroxyl group, or a halogenation sulfonyl compound, and this polymer can be manufactured using the same or the compound which has two or more different functional groups also by [which can permute the halogen of a general formula 1 further] carrying out coupling of the halogen ends.

[0008] The hardenability constituent of this invention uses as an indispensable component the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the following two component(A) end (meta), and the compound which has the (B) hydroxyl group and at least two functional groups which can react. The acrylic polymer in this invention which has an alketyl radical at the end (meta) can be manufactured by changing into an alketyl radical content substituent the end hydroxyl group of

—) — C — (— O —) — C — (— X —) (CH₃) — two — C — six — H — five — C — (— H —) — (— X —) — CH₂ — n-C — (— H —) — (— X —) — C — six — H — five (among the upper formula) For X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the integer of 0-20. XCH₂CO2-(CH₂)(n)-OCOCH2X, CH₃CH(CO2-(CH₂)(n)-OCOC(X))CH₃, and 2(CH₃)(C(X)CO2-(CH₂)(n)-OCOC(X))(CH₃) — two (for the inside of the upper formula, and X, chlorine, a bromine, iodine, and n are the integer of 1-20) — XCH — two — C — (— O —) — C — (— O —) — CH — two — X — CH — three — C — (— H —) — (— X —) — C — (— O —) — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — CH — three — two (CH₃) — C — (— X —) — C — (— O —) — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) (CH₃) — two — o — m — p — CH — three — C — (— H —) — (— X —) — CO — two — C — six — H — four — OCOC — (— H —) — (— X —) — CH — three — o — m — p — (CH₃) — two — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) (CH₃) — two — o — m — p — XSO — two — C — six — H — four — SO — two — X (the inside of the upper formula, and X — chlorine and a bromine —) Or iodine etc. is mentioned.

[0014] As a catalyst, the metal complex which uses the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal is used. As a metal kind, univalent copper, a divalent ruthenium, divalent iron, and divalent nickel are especially suitable. It illustrates concretely — if it becomes — a cuprous chloride and bromination — they are the first copper, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, a cuprous oxide, the first copper of an acetic acid, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to raise catalytic activity, it is effective to add ligands, such as a 2 and 2'-bipyridyl and its derivative, 1,10-phenanthroline, and its derivative. Moreover, the tri phenyl phosphine complex (RuCl₂(Ph₃)₃) of divalent ruthenium chloride is also suitable as a catalyst. When using a ruthenium compound as a catalyst, it is effective to add aluminum alkoxides as an activator. The bis-triphenyl phosphine complex (FeCl₂(Ph₃)₂) of the iron of bivalence and the bis-triphenyl phosphine complex (NiCl₂(Ph₃)₂) of the nickel of bivalence are also still more suitable as a catalyst.

[0015] As an acrylic monomer used in the polymerization of this invention (meta), there is especially no constraint and it can use various kinds of things. If it illustrates, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), Acrylic-acid-n-propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-tert-butyl, acrylic-acid (meta) n-pentyl, (Meta) Acrylic-acid-n-hexyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid-n-heptyl, acrylic-acid (meta)-n-octyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) nonyl, (Meta) Acrylic-acid DESHIRU, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic-acid toluyl, acrylic-acid (meta) benzyl, acrylic-acid (meta)-2-methoxy ethyl, (Meta) (Meta) Acrylic-acid-3-methoxy butyl, acrylic-acid (meta) 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), etc. can be mentioned. Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. Moreover, it is also possible to carry out copolymerization of other vinyl system monomers, such as styrene, and alpha methyl styrene, acrylonitrile, if needed.

[0016] The polymerization of this invention can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. Moreover, a polymerization can be performed in room temperature -200 degree C, and is 50-150 degrees C preferably. The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) can be obtained by performing the conversion reaction of the halogen of the acrylic polymer which has a halogen at the end (meta) obtained by the above-mentioned polymerization.

[0017] As such an approach, first, the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 by the above-mentioned polymerization (meta) is manufactured, and the approach to which the compound having the alketyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is made to react as the 2nd monomer is mentioned further. In the above-mentioned polymerization, if the polymerization end holds polymerization activity and newly adds a vinyl system monomer, a polymerization will advance again, therefore — if the vinyl system monomer having the alketyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is added — a polymerization — a radical addition reaction occurs in a part for an activity alketyl base, and

dodecano dicarboxylic acid, 1, 2-cyclopentane dicarboxylic acid, 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3, 5-cyclohexane tricarboxylic acid, a phthalic acid, isophthalic acid, A terephthalic acid, 1 and 2, 3-benzene tricarboxylic acid, 1, 2 and 4, 5-benzene tetracarboxylic acid, And the alkali-metal salt of the above-mentioned polycarboxylic acid, 1, 2-ethane diol, 1, 3-propane diol, 1, 4-butane diol, 2, 3-butane diol, 1, 5-pentane diol, 1, 6-hexane diol, 1, 7-heptane diol, 1, 8-octane diol, 1, 9-nonane diol, 2-mercapto ethyl ether, Para xylene - They are alpha and alpha'- diol, 1, 2-benzene diol, 1, 3-benzene diol, 1, 4-benzene diol and the alkali-metal salt of the above-mentioned Poly diol compounds, a sulfuration lithium, a sodium sulfide, a potassium sulfide, etc.

[0040] In case the above-mentioned polyol polyamine, polycarboxylic acid, and the poly thiol are used, in order to promote a substitution reaction, a basic compound is used together and a lithium, sodium, a potassium, a sodium carbonate, potassium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, sodium methoxide, a potassium methoxide, tert-butyloxy sodium, a tert-butoxy potassium, sodium hydride, potassium hydride, etc. are mentioned as the example.

[0041] The hardenability constituent which makes this a principal component can be obtained from the acrylic polymer which is obtained by various kinds of above-mentioned approaches and which has a hydroxyl group at the end (meta). This hardenability constituent uses as an indispensable component the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the following 2 component(A) ends (meta), and the compound which has the (B) hydroxyl group and two or more functional groups which can react.

[0042] (A) The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end of a component (meta) may be used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used. Although there is especially no limit as molecular weight, it is desirable that it is in the range of 500-50000. If the original property of an acrylic (meta) polymer is hard to be discovered to be 500 or less and it becomes 50000 or more, hyperviscosity or solubility will become low very much, and handling will become difficult.

[0043] (B) As a compound which has the hydroxyl group of a component, and two or more functional groups which can react, although there is especially no limitation, aminoplast resin, such as a multiple-valued isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals, a methylized melamine and its alkyl ether ghost, or a low condensation ghost, a polyfunctional carboxylic acid, its halogenide, etc. are mentioned into 1 molecule, for example.

[0044] As a multiple-valued isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals, a conventionally well-known thing can be used into 1 molecule. For example, 2, 4-toluene diisocyanate, 2, 6-toluene diisocyanate, 4 and 4-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Xylylene diisocyanate, meta-xylylene diisocyanate, 1, 5-naphthalene diisocyanate, Hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, hydrogenation tolylene diisocyanate, Hydrogenation xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate. On the other hand, isocyanate compounds, such as tri-isocyanate like the product B-45 made from shrine fats and oils. The buret poly isocyanate compound like SUMIJURU N (the Sumitomo Bayer urethane company make), Desmodur IL and HL (Bayer A.G. company make), the poly isocyanate compound which has an isocyanate ring like Coronate EH (Japanese polyurethane industrial company make), The adduct poly isocyanate compound like SUMIJURUL (the Sumitomo Bayer urethane company make), the adduct poly isocyanate compound like Coronate HL (Japanese polyurethane company make), etc. can be mentioned. Moreover, block isocyanate may be used. These may be used independently or may use two or more kinds together.

[0045] Although not limited especially about the compounding ratio of the polymer which has a hydroxyl group at the end, and the compound which has two or more isocyanate radicals, it is desirable that the ratios (NCO/OH (molar ratio)) of an isocyanate radical and the hydroxyl group of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) are 0.5-3.0 for example, and it is more desirable that it is 0.8-2.0.

[0046] In order to make the end which is the constituent of this invention promote the hardening reaction of the compound which has the acrylic polymer and two or more isocyanate radicals which have a hydroxyl group (meta), well-known catalysts, such as an organotin compound and

[0053] When allyl compound isocyanate, butenyl isocyanate, etc. are mentioned and it makes these compounds react as an alkenyl radical content isocyanate compound, catalysts usually used for the reaction of a hydroxyl group and an isocyanate radical, such as a tin system and an amino system, may be used. As alkenyl radical content acid halide, acrylic acid (meta) chloride, 3-butenone acid chloride, 4-pentene acid chloride, 5-hexenoic acid chloride, 10-undecenoic acid chloride, etc. are mentioned, and bases, such as triethylamine and a pyridine, may be used together in an actual reaction.

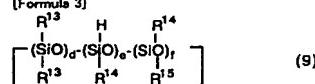
[0054] As an alkenyl radical content carboxylic acid, an acrylic acid (meta), 3-butenone acid, 4-pentene acid, 5-hexenoic acid, 6-heptenoic acid, 7-octenoic acid, 10-undecenoic acid, etc. are mentioned, and condensation catalysts, such as p-toluenesulfonic acid, may be used in an actual reaction. The acrylic polymer which is obtained by various kinds of above-mentioned approaches and which has an alkenyl radical at the end (meta) can be used as the hardenability constituent which makes this a principal component.

[0055] This hardenability constituent is the following two components. : (C) Let the acrylic polymer which is obtained by one of the above-mentioned approaches and which has an alkenyl radical at the end (meta), and (D) hydrosilyl radical content compound be indispensable components. (C) The acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end of a component (meta) may be used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used. (C) Although there is especially no limit as molecular weight of a component, it is desirable that it is in the range of 500-50000. The original property of an acrylic (meta) polymer is hard to be discovered to be 500 or less, hyperviscosity or solubility becomes low that it is 50000 or more very much, and handling becomes difficult.

[0056] (D) As a hydrosilyl radical content compound of a component, there is especially no limit and it can use various kinds of things, namely, the chain-like polysiloxane expressed with general formulas R¹³SiO-[Si(R¹⁰)_aO]_b-[Si(HR¹¹)(R¹²)_c]c-SiR¹⁰3 (7) HR102SiO-[Si(R¹⁰)_aO]_b-(Si(HR¹¹)(R¹²)_c)c-SiR¹⁰2H (8)

It is the cyclosiloxane [0057] expressed with (as for the inside R10 and R11 of a formula 0<=a<=100 and b show 2<=b<100, and c shows [the alkyl group of carbon numbers 1-6 or a phenyl group, and R12 / the alkyl group of carbon numbers 1-10 or an aralkyl radical, and a] the integer of K<c<100), and a general formula 9.

[Formula 3]



[0058] It can use (for the inside R13 and R14 of a formula, 0<=d<=8 and e show 2<=e<=10, and f shows the integer of 0<=f<=8, and the alkyl group of carbon numbers 1-10 or an aralkyl radical, and d of the alkyl group of carbon numbers 1-6 or a phenyl group, and R15 are 3<=d+e+f<=10). Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. The chain-like siloxane which has a phenyl group from a viewpoint of compatibility with an acrylic polymer (meta) and which is shown by general formulas 10 and 11, and the cyclosiloxane shown by general formulas 12 and 13 are desirable also in these siloxanes.

(CH₃)₂SiO-[Si(H(CH₃))₂O]_a-(Si(C₆H₅)₂O)_b-Si(CH₃)₃ (10)

(CH₃)₂SiO-[Si(H(CH₃))₂O]_a-(Si(CH₃)[CH₂C(H(R¹⁶))C₆H₅])_b-Si(CH₃)₃ (11)

(Among a formula, in hydrogen or a methyl group, and g, 2<=g<=100 and h show the integer of 0<=h<=100, and C₆H₅ show [R16] a phenyl group)

[0059]

[Formula 4]

tertiary amine, may be added if needed. As an example of an organotin compound, octyl acid tin, dibutyltin diacetate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin mercaptide, dibutyltin thiocarboxylate, dibutyltin dimaleate, dioctyl tin thiocarboxylate, etc. are mentioned. As a tertiary amine system catalyst, moreover, triethylamine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine, N, N, N', and N-tetramethylthiethylenediamine, N and N, N', N'-tetramethyl propane 1, 3-diamine, N, N, N', and N-tetramethyl hexane 1, 6-diamine, N, N, N', and N'-pentamethyl diethylenetriamine, N, N, N', and N'-pentamethylpropylene triamine, A tetramethyl guanidine, triethylaminium, N, and N-dimethyl piperazine, N-methyl morpholine, 2-dimethyl imidazole, dimethylaminium ethanol, Dimethylaminium ethoxy ethanol, N and N-trimethylaminomethyl ethanolamine, An N-methyl-N-(2-hydroxyethyl) piperazine, N-(2-hydroxyethyl) morpholine, a screw (2-dimethylaminomethyl) ether, the ethylene glycol screw (3-dimethyl) aminopropyl ether, etc. are illustrated.

[0047] As aminoplast resin used for the hardenability constituent in this invention, there is especially no limitation and the addition reaction object (methylol compound) of a melamine and formaldehyde, the low condensates of a melamine and formaldehyde, those alkyl ether ghosts, a urea-resin, etc. are mentioned. Even if it uses these independently and they use two or more sorts together, they are not cared about. Well-known catalysts, such as Para toluenesulfonic acid and benzenesulfonic acid, may be added in order to promote the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta), and the hardening reaction of aminoplast resin.

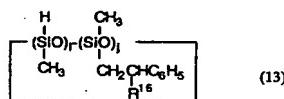
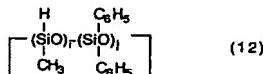
[0048] It is not limited especially as a compound which is used for the hardenability constituent of this invention and which has two or more carboxyl groups in 1 molecule, for example, polyfunctional carboxylic acids such as oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutamic acid, pyromellitic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, and an itaconic acid, or the anhydride of those, these halogenides, etc. are mentioned, and these may be used independently or may use two or more kinds together.

[0049] If a curing catalyst is mixed and stiffened two components (A) of this invention, (B), and if needed, the uniform hardened material excellent in deep part hardenability will be obtained. Although there is especially no limit about hardening conditions, generally 0 degrees C - 100 degrees C are 20 degrees C - 80 degrees C preferably. The description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and molecular weight of the polymer of the (A) component to be used, and the curing agent of the (B) component.

[0050] If the concrete application of the hardened material obtained from the above-mentioned constituent is mentioned, they will be a sealing material, adhesives, adhesion material, elastic adhesives, a coating, powder coatings, foam, the potting material for electric electrons, a film, a molding material, an artificial marble, etc. Next, the acrylic polymer which has an alkene radical at the end of this invention (meta) can be manufactured by changing the hydroxyl group of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) obtained by various kinds of already described approaches into an alkene radical content substituent.

[0051] As an approach of changing the hydroxyl group of an end into an alkene radical content substituent, there is especially no limit and it can use various kinds of approaches. For example, the method of making alkene radical content carboxylic acids, such as an approach on which an alkene radical content halogenide like an allyl chloride and alkene radical content isocyanate compounds on which a base like sodium methoxide is made to act, such as an approach and allyl compound isocyanate, are made to act, an approach to which alkene radical content acid halide like acrylic-acid (meta) chloride is made to react, and an acrylic acid, react to the bottom of existence of an acid catalyst etc. is mentioned.

[0052] As an alkene radical content halogenide and an alkene radical content halogenide used in the approach on which a base is made to act An allyl chloride, an allyl bromide, an allyl iodide, a 4-chloro-1-butene, A 4-BUROMO-1-butene, a 4-iodine-1-butene, a 3-chloro-2-methyl-1-butene, A 3-BUROMO-2-methyl-1-butene, a 3-iodine-2-methyl-1-butene, etc. are mentioned. As a base Sodium, a potassium, sodium methoxide, a potassium methoxide, sodium-tert-butoxide, potassium-tert-butoxide, sodium hydride, potassium hydride, etc. are mentioned.



[0060] (The inside of a formula, the integer 2<=i<=10 and whose j of hydrogen or a methyl group, and i R¹⁶ is 0<=j<=8 and 3<=i+j<=10, and C₆H₅ are a phenyl group.)

(D) As a curing agent which has at least two or more hydrosilyl radicals of a component, the compound which is made to carry out the addition reaction of the hydrosilyl radical content compound shown in formulas 7-13 to the low molecular weight compound which has two or more alkene radicals in a molecule also after a reaction as some hydrosilyl radicals remain, and is obtained can also be used further. As a compound which has two or more alkene radicals, various kinds of things can be used into a molecule. If it illustrates, carbonate system compounds, such as ester system compounds, such as ether system compounds, such as diaryl bisphenol A, and hydrocarbon system compound, such as 1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene 1, 6-heptadiene 1, 7-OKUTA diene, 1, 8-nonaene 1, and 9-deca diene, O, O' and O'3, 3'-diaryl bisphenol A, diaryl phthalate, diaryl isophthalate, triaryl trimellitate, and tetra-allyl compound pyromellitate, and diethylene-glycol diaryl carbonate, will be mentioned.

[0061] This compound can be obtained by dropping slowly the alkene radical content compound mentioned to the bottom of existence of a hydrosilylation catalyst, and a top to the hydrosilyl radical content compound of the excessive amount shown in formulas 7-13. In consideration of the compatibility to the polymer of the (C) component, the following are still more desirable among such compounds in the acquisition ease of a raw material, and the ease of carrying out of removal of the siloxane used superfluously.

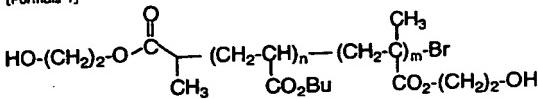
[0062]

[Formula 5]

After diluting mixture with ethyl acetate (20mL) and carrying out insoluble matter a \approx exception, the hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice 10%. After drying an organic layer by Na₂SO₄, the solvent was distilled off under reduced pressure and 4.44g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which has a hydroxyl group at the end shown in a bottom type was obtained (93% of yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 6100, and molecular weight distribution were 1.32. Moreover, the number of the hydroxyl groups per polymer 1 molecule was an average of 3.3 by 1 H-NMR measurement.

[0081]

[Formula 7]



[0082] In example 3 example 2, 6.96g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori shown in \approx was completely similarly obtained except carrying out 10mL use of the acrylic-acid-n-butyl (75% of yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 8300, and molecular weight distribution were 1.32. Moreover, the number of the hydroxyl groups per polymer 1 molecule was an average of 2.2 by 1 H-NMR measurement.

In example 4 example 2, 5.75g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori shown in \approx was completely similarly obtained except carrying out 7.5mL use of the acrylic-acid-n-butyl (82% of yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 7500, and molecular weight distribution were 1.36. Moreover, the number of the hydroxyl groups per polymer 1 molecule was an average of 2.1 by 1 H-NMR measurement.

To the proof-pressure reaction container of example 550mL, it is acrylic-acid-n-butyl (10.94 mL), 9.78g, 76.3mmol, the hydroxyl-group content initiator obtained in the example 1 of manufacture (301mg), 1.53mmol(s) and bromination — a first copper (215mg, 1.53mmol), 2, and 2'-bipyridyl (478mg, 3.05mmol), ethyl acetate (8.8mL), and an acetonitrile (2.2mL) were taught, and the sealant tube was carried out, after performing nitrogen bubbling and removing dissolved oxygen. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 1.3 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate (20mL), and the hydrochloric acid washed once by brine 3 times 10%. After drying an organic layer by Na₂SO₄, the solvent was distilled off under reduced pressure and 5.23g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which has a hydroxyl group at the piece end was obtained (53%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 3400, and molecular weight distribution were 1.31. Moreover, the number of the hydroxyl groups per polymer 1 molecule was an average of 1.09 from 1 H-NMR analysis.

[0083] Next, in 3 opening flask of 50mL(s) equipped with the stirring child and the reflux cooling pipe, Pori (acrylic-acid-n-butyl) (2.15g) and Na₂S·9H₂O (76.3mg, 0.318mmol) which have a hydroxyl group, and ethanol (3mL) were taught to the piece end obtained in the top, and it stirred at reflux temperature for 3 hours. After cooling to a room temperature, ethyl acetate (5mL) and 10% hydrochloric acid (5mL) were added, and it separated two-layer. After washing the organic layer by the hydrochloric acid and brine 10% and drying by Na₂SO₄, 1.93g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which has a hydroxyl group in the both ends shown in a bottom type was obtained by distilling off volatile matter under reduced pressure. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 5700, and molecular weight distribution were 1.39.

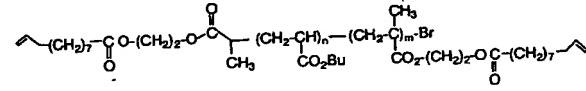
[0084]

[Formula 8]

layer was dried by Na₂SO₄, and Pori (acrylic-acid-n-butyl) (43g) which has an alkenyl radical at the end shown in a bottom type was obtained by condensing under reduced pressure. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 5400, and molecular weight distribution were 1.3. Moreover, the number of the alkenyl radical per polymer 1 molecule was an average of 2.28 pieces by 1 H-NMR analysis.

[0085]

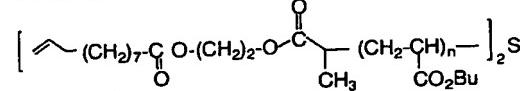
[Formula 10]



[0092] Pori (acrylic-acid-n-butyl) (780mg), the pyridine (0.3mL), and toluene (2mL) which have a hydroxyl group in the both ends obtained in the example 5 by the example 12 reflux cooling pipe and 3 opening flask of 50mL(s) which equipped with the stirring child were taught. 10-undecene-acid chloride (0.0705mL, 0.328mmol) was dropped at 60 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and it stirred at temperature as it is for 3 hours. Ethyl acetate (5mL) and 10% hydrochloric acid (5mL) were added, and it separated two-layer. After washing the organic layer by the hydrochloric acid and brine 10% and drying by Na₂SO₄, Pori (acrylic-acid-n-butyl) which is shown in a bottom type and which has an alkenyl radical in both ends was obtained by distilling off volatile matter under reduced pressure (560mg). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 6500, and molecular weight distribution were 1.31.

[0093]

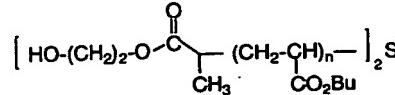
[Formula 11]



[0094] 1, 1 and 3 of Pori (butyl acrylate) which has an alkenyl radical in the both ends obtained in the 13 to example 14 examples 11 and 12, the hydroxyl radical content compound shown in the bottom type, and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1 and 3-divinyl disiloxane complex (8.3×10^{-8} mol/L xylene solution) was often mixed. The amount from which, as for the amount of the hydroxyl radical content compound used, the alkenyl radical of a polymer and the hydroxyl radical of a hydroxyl radical content compound become 1/1.2 by the mole ratio, and the amount of the platinum catalyst used were made into 10-4 to 10-3Eq by the mole ratio to the alkenyl radical of a polymer.

[0095] Thus, the hardening trial was performed on the 130-degree C hot plate for some obtained constituents, and the gelation time was measured. Moreover, it desorbed under reduced pressure of the remaining constituents, heat hardening was flushed and carried out to shattering, and the rubber-like hardened material was obtained. The hardened material was immersed in toluene for 24 hours, and the gel molar fraction was measured from a weight change [before and after]. [0096] which showed the result in Table 2.

[Formula 12]



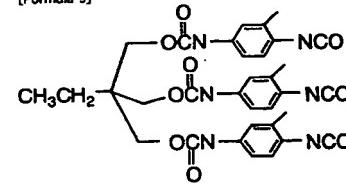
[0085] Examples 6-10 (creation of a hardened material)

3 organic-functions isocyanate compound (on the other hand product B-45 made from shrine fats and oils) shown with Pori (acrylic-acid-n-butyl) which has a hydroxyl group in the both ends obtained in the examples 1-5 in a bottom type, and the tin system catalyst (incorporated company Japanese east formation make, U-220, dibutyltin diacetyl acetonato) were often mixed. In addition, the amount from which, as for a mixed rate, the hydroxyl group of an acrylic (meta) polymer and the isocyanate radical of an isocyanate compound become 1/1 by the mole ratio, and the tin system catalyst were made into the 0.1 weight sections to the polymer 100 weight section.

[0086] Degassing is carried out to the bottom of reduced pressure of the above-mentioned mixture, it flushed into shattering and heat hardening was carried out at 80 degrees C for 15 hours. The obtained hardened material was immersed in toluene for 24 hours, and the gel molar fraction was computed from a weight change [before and after]. The result was shown in Table 1.

[0087]

[Formula 9]



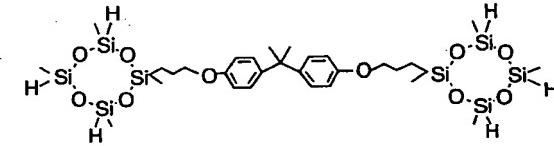
[0088]

[Table 1]

実施例	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
重合体	実施例 1 の重合体	実施例 2 の重合体	実施例 3 の重合体	実施例 4 の重合体	実施例 5 の重合体
ゲル率 / %	7 1	9 1	6 2	7 7	8 9

[0089] 82g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which has a hydroxyl group at the end on a 20 times as many scale (acrylic-acid-n-butyl 100g use) as an example 2 was obtained using the autoclave of example 111L (75%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 5100, and molecular weight distribution were 1.29.

[0090] Next, 10-undecene acid chloride (7.22mL, 6.81g, 33.6mmol) was slowly dropped at Pori (acrylic-acid-n-butyl) (50g) which has a hydroxyl group at the end obtained as mentioned above, and the toluene solution (100mL) of a pyridine (10mL) at 60 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and it stirred at 60 degrees C for 3 hours. The generated white solid-state was filtered and the organic layer was washed by dilute hydrochloric acid and brine. The organic



[0097]

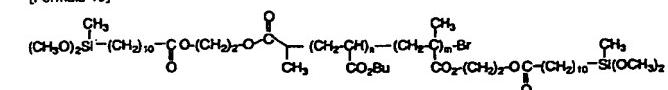
[Table 2]

実施例	重合体	白金触媒の使用量 (モル%)	130℃におけるゲル化時間	硬化物作成条件	硬化物のゲル率 (%)
実施例 1.3	実施例 11 の重合体	1 0 \times	8 秒	1 0 0 ℃ 1 4 時間	8 4
実施例 1.4	実施例 12 の重合体	1 0 \times	5 分	1 3 0 ℃ 1 5 時間	8 5

[0098] Pori which has an alkenyl radical in the both ends obtained in the example 11 by the proof-pressure reaction container of example 1530mL (butyl acrylate) (2g), Methyl dimethoxysilane (0.32mL), ORUOGI acid methyl (0.09 mL) It is 1, 1 and 3 of 3Eq and zerovalent platinum, and 3-tetramethyl to an alkenyl radical - 1 and 3-divinyl disiloxane complex (it is 10-4Eq to a 8.3 \times 10-8 mol/L xylene solution and an alkenyl radical) was taught, and it stirred at 100 degrees C for 1 hour. By distilling off volatile matter under reduced pressure, 2g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which is shown in a bottom type and which has a methyl dimethoxy silyl radical in both ends was obtained.

[0099]

[Formula 13]

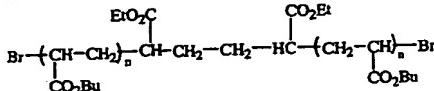


[0100] Next, Pori (acrylic-acid-n-butyl) (1g) and the curing catalyst (incorporated company Japanese east formation make, U-220, dibutyltin diacetyl acetonato, 30mg) which have a cross-linking silyl radical in the both ends obtained as mentioned above were often mixed, it flushed into shattering, and degassing was carried out at the room temperature using reduced pressure oven. The uniform rubber-like hardened material was obtained by leaving it for seven days in a room temperature. The gel molar fraction was 75%. The reactor of example of manufacture 2100mL — acrylic-acid-n-butyl (20mL, 17.9g, 0.140mmol), 2, 5-dibromo adipic acid diethyl (0.628g, 1.74mmol), and bromination — the nitrogen purge was carried out, after teaching the first copper (225mg, 1.57mmol), pentamethyl diethylenetriamine (0.328mL, 0.272g, 1.57mmol), and toluene (2.0mL) and performing freezing degassing. Mixture was heated at 70 degrees C and made to react for 45 minutes. At this time, the conversion of a monomer was 82%. The reaction mixture was diluted with ethyl acetate and Pori (acrylic-acid-n-butyl) which has a bromine radical in the end which shows the column of an activated alumina in a bottom type except for through and a copper catalyst was obtained. The number average molecular weight of the generated polymer was 10200, and molecular weight

distribution were 1.14.

[0101]

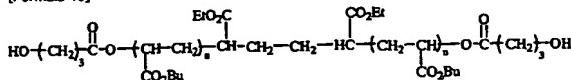
[Formula 14]



[0102] Pori (acrylic-acid-n-butyl) (5.00g) and 4-hydroxy butyl acid sodium salt (0.248g, 1.987mmol) which were obtained in the example 2 of example 16 manufacture were mixed in N,N-dimethylacetamide (10mL), and it stirred at 70 degrees C for 3 hours. The reaction solution was diluted with ethyl acetate and the polymer which has a hydroxyl group in the both ends which show the volatile matter of an organic layer in a bottom type by carrying out reduced pressure distilling off was obtained after washing with water. By 1H NMR measurement, the number of hydroxyl groups per polymer 1 molecule was an average of 1.66 pieces.

[0103]

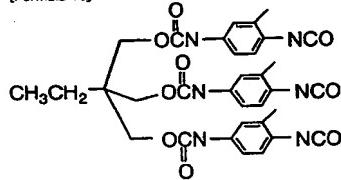
[Formula 15]



[0104] 3 organic-functions isocyanate compound (on the other hand product B-45 made from shrive fats and oils) shown in Pori (acrylic-acid-n-butyl) which has a hydroxyl group in the both ends obtained in the example 17 example 18, and a bottom type was often mixed. In addition, the mixed rate was made into the amount from which the hydroxyl group of a polymer and the isocyanate radical of an isocyanate compound are set to one third by the mole ratio.

[0105]

[Formula 16]



[0106] Degassing was carried out to the bottom of reduced pressure of the above-mentioned mixture, and heat hardening was carried out at 100 degrees C for 24 hours. It was 97%, when the obtained hardened material was immersed in toluene for 24 hours and the gel molar fraction was computed from a weight change [before and after].

[0107]

[Effect of the Invention] According to this invention, manufacturing until now can obtain the difficult acrylic polymer which has a hydroxyl group by the high ratio at the end (meta) simple, and it can obtain the hardenability constituent which was excellent in the hardening property. Moreover, the acrylic polymer which has an alkenyl radical or a cross-linking styrl radical at the end using the reactivity of this hydroxyl group (meta) can be obtained simple, and the

hardenability constituent which was excellent in the hardening property can be obtained from each end functionality (meta) acrylic polymer.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____ *Small prints* _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.